

# Wärmetransport in eindimensionalen Spinsystemen

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Konstantinos Kordonis  
aus Tsaritsani, Griechenland

Köln, im Dezember 2006

Berichterstatter: ..... Prof. Dr. A. Freimuth  
Berichterstatter: ..... Prof. Dr. J. Mydosh  
Vorsitzender der Prüfungskommission: ..... Prof. Dr. L. Bohatý  
Tag der mündlichen Prüfung: ..... 09.02.2007



Für meine Eltern, Ερμιόνη und Αγαμέμνων



«Πάντες ἄνθρωποι τοῦ εἰδέναι ὀρέγονται φύσει.»

(Alle Menschen streben von Natur aus nach Wissen)

Aristoteles (384 v.Chr. - 322 v.Chr.), Metaphysik **I 21**, 980a



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Wärmetransport in Festkörpern</b>	<b>5</b>
2.1	Transportgleichungen und Transportgrößen . . . . .	5
2.2	Drude-Modell . . . . .	7
2.3	Beiträge zur Wärmeleitfähigkeit . . . . .	9
2.3.1	Phononische Wärmeleitfähigkeit . . . . .	9
2.3.2	Elektronische Wärmeleitfähigkeit . . . . .	15
2.3.3	Wärmeleitfähigkeit der magnetischen Anregungen . . . . .	17
2.3.4	Separation der Beiträge . . . . .	23
<b>3</b>	<b>Eindimensionale Spinsysteme</b>	<b>25</b>
3.1	Theoretische Aspekte des Energietransports in eindimensionalen Spinsystemen	27
<b>4</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>31</b>
4.1	Messaufbau . . . . .	31
4.2	Ablauf der Messung . . . . .	32
4.3	Die Kontaktierung . . . . .	35
4.4	Fehlerquellen . . . . .	39
4.4.1	Geometrie . . . . .	39
4.4.2	Messgeräte . . . . .	39
4.4.3	Thermoelementeichung . . . . .	40
4.4.4	Strahlungsverluste und Wärmeabfluss . . . . .	40
<b>5</b>	<b>Vanadate</b>	<b>43</b>
5.1	$AV_2O_5$ mit $A=Ca, Mg, Cs$ . . . . .	44
5.1.1	$CaV_2O_5$ und $MgV_2O_5$ . . . . .	45
5.1.2	$CsV_2O_5$ . . . . .	60
5.2	$\alpha'$ - $NaV_2O_5$ . . . . .	66
5.2.1	Wärmeleitfähigkeitsmessungen an $\alpha'$ - $NaV_2O_5$ . . . . .	76
5.3	$\gamma$ - $LiV_2O_5$ . . . . .	82
5.3.1	Wärmeleitfähigkeitsmessungen an $\gamma$ - $LiV_2O_5$ . . . . .	87
5.4	$\beta$ - $Na_{0.33}V_2O_5$ . . . . .	93
5.4.1	Wärmeleitfähigkeitsmessungen an $\beta$ - $Na_{0.33}V_2O_5$ . . . . .	100
5.5	Zusammenfassung . . . . .	105
<b>6</b>	<b><math>LiCu_2O_2</math></b>	<b>107</b>
6.1	Wärmeleitfähigkeitsmessungen an $LiCu_2O_2$ . . . . .	112

<b>7</b>	<b><math>\text{Y}_2\text{BaNiO}_5</math></b>	<b>121</b>
7.1	Darstellung und Diskussion der Messergebnisse . . . . .	124
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>139</b>
<b>A</b>	<b>Weitere Messergebnisse</b>	<b>143</b>
A.1	Spezifischer Widerstand von äquiatomischen RETMg intermetallischen Verbindungen mit RE = La, Eu, Gd, Yb und T = Ag, Au und GdAuIn . . . .	143
A.1.1	LaAgMg . . . . .	143
A.1.2	YbAgMg . . . . .	144
A.1.3	YbAuMg . . . . .	144
A.1.4	EuAgMg . . . . .	145
A.1.5	EuAuMg . . . . .	145
A.1.6	GdAuIn . . . . .	146
A.1.7	GdAuMg . . . . .	146
A.2	Spezifischer Widerstand von $\text{LaTiO}_{3+\delta}$ . . . . .	147
A.2.1	$\text{LaTiO}_{2.99}$ . . . . .	147
A.2.2	$\text{LaTiO}_{3+\delta}$ mit $\delta = 0.02, 0.06, 0.1$ . . . . .	147
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>149</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Der Wärmetransport in Festkörpern ist oft sogar gegenüber einer schwachen Unordnung eines Systems sehr empfindlich. Er wird außerdem meistens stark beeinflusst durch diverse Phasenübergänge, die ein System aufweisen kann. Aus diesen Gründen sind Messungen der Wärmeleitfähigkeit ein wirkungsvolles experimentelles Mittel in der Festkörperphysik. Es erschien bereits eine Vielzahl an Gesamtwerken und Übersichtsveröffentlichungen zum Thema der Wärmeleitfähigkeit an Festkörpern [1–4]. Üblicherweise wird die Wärmeleitfähigkeit als Summe von zwei Arten propagierender Quasiteilchen, nämlich Wärmeleitfähigkeit durch Phononen ( $\kappa_{\text{ph}}$ ) und Wärmeleitfähigkeit durch Ladungsträger ( $\kappa_{\text{el}}$ ), beschrieben. Selbst dann, wenn das untersuchte System magnetisch war, bestand der Einfluss der magnetischen Anregungen nur in einer Senkung der phononischen und elektronischen Wärmeleitfähigkeiten durch die Streuung dieser Quasiteilchen an Magnonen oder magnetischen Verunreinigungen. Der Wärmetransport durch die magnetischen Anregungen wurde meist vernachlässigt. Einer der Hauptgründe für dieses Ungleichgewicht sind oft die großen Schwierigkeiten, die die Separation des magnetischen Beitrages ( $\kappa_{\text{s}}$ ) von der gesamten gemessenen Wärmeleitfähigkeit bereitet. Die gesamte Wärmeleitfähigkeit wird bei Isolatoren durch den phononischen Wärmetransport dominiert. Diese Tatsache macht die Trennung der magnetischen Wärmeleitfähigkeit noch schwieriger, insbesondere im Fall von antiferromagnetischen dreidimensionalen Systemen. In diesen Systemen verursacht die lineare Dispersion des magnonischen Anregungsspektrums eine  $T^3$ -Abhängigkeit für  $\kappa_{\text{s}}$  bei tiefen Temperaturen, genauso wie bei den Phononen. Eine viel vorteilhaftere Situation für die Separation von  $\kappa_{\text{s}}$  stellen stark anisotrope Spinsysteme wie die eindimensionalen Spinsysteme (Spin-Ketten/-Leiter-Substanzen) dar. Bei solchen Systemen ist die Austauschwechselwirkung entlang einer ausgezeichneten Richtung viel stärker als senkrecht dazu. Sobald keine Wärmeleitfähigkeit durch die magnetischen Anregungen senkrecht zur Richtung der Spin-Ketten/-Leiter erwartet wird, liefert die Untersuchung der Anisotropie des Wärmetransports eine effiziente Methode für den Nachweis von  $\kappa_{\text{s}}$ . Der eigentliche Grund jedoch, warum die Spin-Ketten/-Leitern-Systeme sehr attraktive Objekte für Transport-Messungen sind, ist ihre Quantennatur. Die Quanteneffekte in diesen Systemen haben direkten Einfluss auf ihre physikalischen Eigenschaften, besonders für kleine Spin-Werte ( $S = 1/2$  und  $S = 1$ ).

Die eindimensionalen Heisenberg- $S = 1/2$ -Systeme mit antiferromagnetischer Wechselwirkung zwischen benachbarten Spins sind besonders interessant. Ihre elementaren magnetischen Anregungen sind  $S = 1/2$ -Quantensolitonen [5], die so genannten Spinonen. Die Wechselwirkung der Spinonen mit strukturellen Defekten und anderen Quasiteilchen wurde bis jetzt sowohl theoretisch als auch experimentell nur wenig untersucht, obwohl die

Wechselwirkung der Solitonen mit Defekten, Phononen und Magnonen in den klassischen Heisenberg- und den eindimensionalen magnetischen Ising-Systemen eine Vielzahl an interessanten Eigenschaften aufzeigt [6–10].

Im Gegensatz zu den  $S = 1/2$ -Spinketten-Systemen deren Anregungsspektrum lückenlos ist [5], weisen die Spinketten-Systeme mit ganzzahligen Spinwerten eine Spinlücke auf. Ihre elementaren magnetischen Anregungen sind  $S = 1$ -Magnonen [11]. Numerische Berechnungen für antiferromagnetische  $S = 1$ -Spinketten-Systeme (Haldane-Systeme) ergeben für die Spinlücke  $\Delta$  und die Austauschkonstante  $J$  die Relation  $\Delta = 0.41J$  [12].

Ein ungewöhnlicher Transport von Energie und Magnetisierung wurde in eindimensionalen Spinsystemen längst vorausgesagt [13–16]. Einige theoretische Modelle, die die eindimensionalen Systeme beschreiben, sind integrabel. Die Integrabilität impliziert zum Beispiel die Erhaltung des Energiestromes und als Konsequenz einen ballistischen Energietransport und eine unendliche Wärmeleitfähigkeit. Ein besonders gründlich untersuchtes Beispiel ist das eindimensionale antiferromagnetische  $S = 1/2$ -XXZ-Modell. Mehrere theoretische Arbeiten [17–29], die unterschiedliche Annäherungsverfahren anwenden, sind sich darin einig, dass dieses Modell in der masselosen Phase (Phase ohne Spinlücke) durch die Existenz eines endlichen Drude-Gewichtes in den Frequenzspektren der thermischen  $\kappa(\omega)$  bzw. Spin-Leitfähigkeit  $\sigma(\omega)$  charakterisiert wird. Das wiederum hat als Folge die Existenz von ballistischen, verlustleistungsfreien thermischen und Spin-Leitfähigkeiten. Diese Voraussagen wurden durch experimentelle Beobachtungen von erhöhten Energie- bzw. Spindiffusionskonstanten  $D_E$  und  $D_S$  in mehreren physikalischen Realisierungen des eindimensionalen antiferromagnetischen  $S = 1/2$ -Heisenberg-Modells bestätigt [30–33].

Um die Eigenschaften des Energietransports in eindimensionalen Spinsystemen zu untersuchen, existiert nur eine limitierte Anzahl an experimentellen Methoden, wie inelastische Neutronenstreuungsexperimente oder Kernspinresonanzmessungen. Im Fall einer hinreichend starken Kopplung zwischen dem phononischen und magnetischen Untersystem kann der Energietransport durch die magnetischen Anregungen auch durch Wärmeleitfähigkeitsmessungen erforscht werden. Obwohl die Spin-Gitter-Wechselwirkung genauso wie der Einfluss von Defekten und die Wechselwirkung zwischen benachbarten Spinketten das Spin-System nicht integrabel macht, könnte man ein anomales Verhalten der magnetischen Wärmeleitfähigkeit erwarten. Die Untersuchung des Wärmetransports durch die magnetischen Anregungen kann Informationen über die magnetischen Defekte und die Spin-Gitter-Wechselwirkung liefern. Die Spin-Gitter-Wechselwirkung ist in eindimensionalen magnetischen Systemen sehr wichtig, da sie Modifizierungen im magnetischen Anregungsspektrum verursacht [34]. Unter besonderen Umständen kann sie sogar neue Phasen wie den dimerisierten Spin-Peierls-Zustand erzeugen.

Die vorliegende Doktorarbeit ist folgendermaßen struktuiert: Im Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen des Wärmetransports in Festkörpern dargestellt. Eine kurze Einführung in die Physik der eindimensionalen Spinsysteme wird im Kapitel 3 präsentiert. Das Kapitel 4 befasst sich mit der experimentellen Anordnung und der Messtechnik der Wärmeleitfähigkeitsmessungen.

Kapitel 5 ist der Familie der Vanadate gewidmet. Der aktuelle Stand der Literatur wird für die Substanzen  $\text{CaV}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgV}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CsV}_2\text{O}_5$ ,  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ ,  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$  und  $\beta$ - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  dargestellt und ihre Wärmeleitfähigkeitsmessungen präsentiert und analysiert. Das Kapitel 6 behandelt  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . Die physikalischen Eigenschaften dieses Systems werden detailliert aufgelistet und sein Wärmetransport untersucht. Im Kapitel 7 wird das Haldane-System  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  vorgestellt und die Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessungen dargestellt und diskutiert. Zum Schluss folgt eine Zusammenfassung aller im Rahmen dieser Doktor-



arbeit erzielten Ergebnisse (Kapitel 8).



## Kapitel 2

# Wärmetransport in Festkörpern

Im vorliegenden Kapitel wird eine formale und knappe Einführung zur Transporttheorie und zur Wärmeleitfähigkeit gegeben. Als erstes werden die Transportgleichungen sowohl im Nullfeld als auch im Magnetfeld dargestellt und die daraus resultierenden Transportgrößen definiert. Ein einfaches kinetisches Modell für eine universelle Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit, das so genannte Drude-Modell, wird danach vorgestellt. Anschließend werden die phononische, elektronische und die Wärmeleitfähigkeit der magnetischen Anregungen betrachtet und ihre mögliche Separation aus der gesamten Wärmeleitfähigkeit eines Festkörpers diskutiert. Für eine detaillierte Beschreibung der obigen theoretischen Themen sei sowohl auf frühere Doktorarbeiten [35–37] als auch auf die Lehrbücher [2, 38–40] und die Vorlesung [41] verwiesen.

### 2.1 Transportgleichungen und Transportgrößen

Der Transport ist ein Phänomen, das in Systemen, die sich nicht im Gleichgewicht befinden, in Erscheinung tritt. Wird eine Probe durch eine äußere Störung (Kraft) aus dem Gleichgewichtszustand gebracht, so werden in ihr Flüsse hervorgerufen, die so genannten Transportströme, die linear mit der äußeren Kraft verknüpft sind. Betrachtet man als äußere Kräfte das elektrische Feld  $\vec{E}$  und  $-\nabla T/T$  ( $\nabla T$  ist ein Temperaturgradient), dann sind die in der Probe hervorgerufenen Flüsse die elektrische Stromdichte  $\vec{j}$  und die Wärmestromdichte  $\vec{j}_h$ .  $\vec{E}$  und  $\nabla T$  werden mit  $\vec{j}$  und  $\vec{j}_h$  linear verknüpft durch folgende Gleichungen

$$\vec{j} = \underline{\underline{L}}_{11} \vec{E} + \underline{\underline{L}}_{12} (-\nabla T) \quad (2.1)$$

$$\vec{j}_h = \underline{\underline{L}}_{21} \vec{E} + \underline{\underline{L}}_{22} (-\nabla T) \quad (2.2)$$

Die Koeffizienten  $\underline{\underline{L}}_{ij}$  heißen Transportkoeffizienten und sind im Allgemeinen Tensoren 2. Stufe. Für den Spezialfall isotroper Festkörper und ohne Symmetriebruch durch ein Magnetfeld sind es Skalare. Der Temperaturgradient wird hierbei mit negativen Vorzeichen gewählt, damit der Wärmestrom bei positiven Koeffizienten  $\underline{\underline{L}}_{ij}$  von warm nach kalt fließt. Die Transportkoeffizienten hängen voneinander ab. Dies folgt aus der gegenseitigen Abhängigkeit von elektrischem Strom und Wärmestrom. Eine allgemeine Beziehung, die  $\underline{\underline{L}}_{12}$  und  $\underline{\underline{L}}_{21}$  miteinander verknüpft, ist die Kelvin-Beziehung

$$\underline{\underline{L}}_{12} = \underline{\underline{L}}_{21} T. \quad (2.3)$$

Die Kelvin-Beziehung folgt direkt aus dem Onsager-Prinzip<sup>1</sup> (siehe [42]).

Da bei Experimenten häufig das elektrische Feld gemessen wird, werden die Gleichungen 2.1 und 2.2 nach  $\vec{E}$  aufgelöst und eine neue Nomenklatur benutzt. Dadurch ergibt sich

$$\vec{E} = \underline{\underline{\rho}} \vec{j} + \underline{\underline{S}} \nabla T \quad (2.4)$$

$$\vec{j}_h = \underline{\underline{\Pi}} \vec{j} - \underline{\underline{\kappa}} \nabla T, \quad (2.5)$$

wobei  $\underline{\underline{\rho}}$  der spezifische elektrische Widerstand,  $\underline{\underline{\kappa}}$  die Wärmeleitfähigkeit,  $\underline{\underline{S}}$  die Thermokraft und  $\underline{\underline{\Pi}}$  der Peltier-Koeffizient sind. Für einen isotropen Körper und im Nullfeld ( $B = 0$ ) sind diese Koeffizienten durch skalare Größen dargestellt.

Im anisotropen Fall, der meist in der Natur realisiert ist, sind die obigen Koeffizienten nicht mehr Skalare, sondern Tensoren der Form

$$\underline{\underline{\kappa}} = \begin{pmatrix} \kappa_{xx} & \kappa_{xy} & \kappa_{xz} \\ \kappa_{yx} & \kappa_{yy} & \kappa_{yz} \\ \kappa_{zx} & \kappa_{zy} & \kappa_{zz} \end{pmatrix}$$

Dadurch sehen dann z.B. die x-Komponenten der Gleichungen 2.4 und 2.5 folgendermaßen aus

$$E_x = \rho_{xx} j_x + \rho_{xy} j_y + \rho_{xz} j_z + S_{xx} \nabla T_x + S_{xy} \nabla T_y + S_{xz} \nabla T_z \quad (2.6)$$

$$j_{h,x} = \Pi_{xx} j_x + \Pi_{xy} j_y + \Pi_{xz} j_z - \kappa_{xx} \nabla T_x - \kappa_{xy} \nabla T_y - \kappa_{xz} \nabla T_z. \quad (2.7)$$

Eine Anisotropie im System kann durch die Anwesenheit eines Magnetfeldes hervorgerufen werden. Das lässt sich sofort dadurch verstehen, dass die in x-Richtung bewegten Ladungsträger eine Lorentzkraft in y-Richtung erfahren, wenn das Magnetfeld in z-Richtung angelegt wird.

Die Transportgleichungen lassen sich dann meist [38, 43] in die folgende allgemeine Gestalt bringen

$$\vec{E} = \underline{\underline{\rho}} \vec{j} + R_H \vec{B} \times \vec{j} + \underline{\underline{S}} \nabla T + Q \vec{B} \times \nabla T \quad (2.8)$$

$$\vec{j}_h = \underline{\underline{\Pi}} \vec{j} + \epsilon \underline{\underline{\kappa}} \vec{B} \times \vec{j} - \underline{\underline{\kappa}} \nabla T + \underline{\underline{\kappa}} R_L \vec{B} \times \nabla T. \quad (2.9)$$

Die Koeffizienten  $R_L$ ,  $R_H$ ,  $Q$  und  $\epsilon$  beschreiben die transversalen (nicht diagonalen) Effekte und heißen, der Reihe nach: Righi-Leduc-, Hall-, Nernst- und Ettingshausen-Koeffizient.

Aus den Onsager-Beziehungen (siehe auch [44]) folgt direkt, dass sich alle transversalen Transportgrößen antisymmetrisch zum Magnetfeld verhalten. Im Gegensatz dazu sind alle longitudinalen Transportgrößen symmetrisch zum Magnetfeld.

Aus den Transportgleichungen 2.4 und 2.5 lassen sich dann unter geeigneten Voraussetzungen die longitudinalen Transportgrößen Widerstand ( $\underline{\underline{\rho}}$ ), Thermokraft ( $\underline{\underline{S}}$ ), Peltier-Koeffizient ( $\underline{\underline{\Pi}}$ ) und Wärmeleitfähigkeit ( $\underline{\underline{\kappa}}$ ) entsprechend definieren. Ausgehend von den Gleichungen 2.8 und 2.9 werden, unter geeigneten Messbedingungen, genauso auch die transversalen Transportgrößen Hall-Koeffizient ( $R_H$ ), Righi-Leduc-Koeffizient ( $R_L$ ), Nernst-Koeffizient ( $Q$ ) und Ettingshausen-Koeffizient ( $\epsilon$ ) entsprechend definiert. In der folgenden Tabelle sind alle Transportgrößen aufgelistet.

<sup>1</sup>Das Onsager-Prinzip ist ein allgemeines Prinzip der irreversiblen Thermodynamik, das die Transportkoeffizienten über die jeweilige Entropieerzeugung der Ströme miteinander verknüpft.

Bezeichnung	Transportgröße	Voraussetzungen
Widerstand	$\vec{E} = \underline{\underline{\rho}} \vec{j}$	$\nabla T = 0$ (isotherm)
Thermokraft	$\vec{E} = \underline{\underline{S}} \nabla T$	$\vec{j} = 0$ (elektrisch isoliert)
Peltier-Koeffizient	$\vec{j}_h = \underline{\underline{\Pi}} \vec{j}$	$\nabla T = 0$ (isotherm)
Wärmeleitfähigkeit	$\vec{j}_h = -\underline{\underline{\kappa}} \nabla T$	$\vec{j} = 0$ (elektrisch isoliert)
Hall-Effekt	$R_H = \frac{E_y}{j_x B_z}$	$j_y=0$ $j_{h,y}=j_{h,x}=0$
Righi-Leduc-Effekt	$R_L = \frac{\nabla T_y}{\nabla T_x B_z}$	$j_x=j_y=0$ $j_{h,y}=0$
Nernst-Effekt	$Q = -\frac{E_y}{B_z \nabla T_x}$	$\nabla T_y=0$ $j_y=j_x=0$
Ettingshausen-Effekt	$\varepsilon = \frac{\nabla T_y}{B_z j_x}$	$\nabla T_x=0$ $j_y=j_{h,y}=0$

Speziell für die Wärmeleitfähigkeit  $\underline{\underline{\kappa}}$ , unter Ausnutzung der Gleichungen 2.1 und 2.2 und der obigen Tabelle, erhält man

$$\underline{\underline{\kappa}} = \underline{\underline{L}}_{22} - T \underline{\underline{S}}^2 \underline{\underline{\rho}}^{-1}. \quad (2.10)$$

Der Term  $T \underline{\underline{S}}^2 \underline{\underline{\rho}}^{-1}$  folgt aus der Definition der Thermokraft (Seebeck-Effekt), der im Fall von elektronischer Wärmeleitung ebenfalls auftritt. Er ist dann aber meist vernachlässigbar klein, so dass gilt<sup>2</sup>:

$$\underline{\underline{\kappa}} \approx \underline{\underline{L}}_{22}. \quad (2.11)$$

Wie bereits erwähnt, ist  $\underline{\underline{\kappa}}$  im Allgemeinen ein Tensor, der nicht diagonal ist, da meist der Wärmestromvektor  $\vec{j}_h$  und der Temperaturgradient  $\nabla T$  nicht mehr parallel zueinander sind. Für die meisten Kristallgittertypen ist die Wärmeleitfähigkeit jedoch diagonalisierbar<sup>3</sup>.  $\underline{\underline{\kappa}}$  ist dann in der Orthonormalbasis der Kristallachsen diagonal. In diesen Fällen ist dann die Wärmeleitung entlang jeder Kristallachse jeweils analog zum isotropen Fall beschreibbar. Im folgenden wird deshalb die Wärmeleitfähigkeit als Skalar betrachtet.

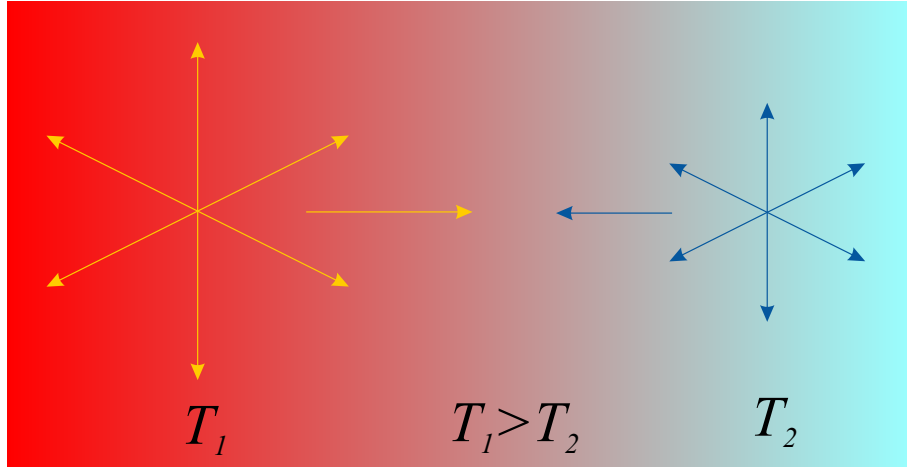
## 2.2 Drude-Modell

Durch das Drude-Modell<sup>4</sup> findet eine allgemeine Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit statt, die unabhängig von der Art der Teilchen ist, die die Wärme transportieren. Wir betrachten ein Gas aus Teilchen. Zwischen den Teilchen finden Stöße statt, wobei die

<sup>2</sup>Falls keine Elektronen an dem Wärmetransport teilnehmen (rein phononische oder magnonische Wärmeleitung) gilt Gleichheit.

<sup>3</sup>Das gilt meist für kubische, tetragonale und orthorombische Kristalle [45].

<sup>4</sup>Eine ausführlichere Darstellung des Drude-Modells findet man in [40].



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Temperaturgradienten und Wärmestrom. Teilchen, die die Mitte der Probe von links bzw. rechts erreichen, wurden zuletzt im Hochtemperatur- bzw. Tieftemperaturbereich gestreut. Folglich besitzen die Teilchen, die sich nach rechts bewegen, in der Mitte der Probe höhere Energien als die, die sich nach links bewegen. Das führt zu einem Netto-Wärmestrom nach rechts.

Streuzeit  $\tau$ , d.h. die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen unabhängig von der kinetischen Energie und vom jeweiligen Ort der Teilchen ist. Aufgrund dieser Stöße wird im Gas ein thermisches Gleichgewicht erreicht. Nach jedem Stoß bewegt sich ein Teilchen mit einer Geschwindigkeit weiter, die von der lokalen Temperatur des Ortes des Stoßes abhängt. Je wärmer der Ort des Stoßes, desto energiereicher bewegt sich nach dem Stoß das Teilchen (siehe Abbildung 2.1).

Wir legen des Weiteren in  $x$ -Richtung einen Temperaturgradienten an dieses Gas. Im Gas existiert dann sowohl in positiver als auch in negativer  $x$ -Richtung ein gleicher Teilchenfluss. Bewegt sich ein Teilchen mit der spezifischen Wärme  $c_V$  aus einem Gebiet mit der lokalen Temperatur  $T + \Delta T$  in ein Gebiet mit der Ortstemperatur  $T$ , so gibt es die Energie  $c_V \Delta T$  ab. Für  $\Delta T$  gilt

$$\Delta T = \frac{dT}{dx} l_x = \frac{dT}{dx} v_x \tau, \quad (2.12)$$

wobei  $l_x$  die mittlere freie Weglänge und  $v_x$  die mittlere Teilchengeschwindigkeit ist. Die gesamte thermische Stromdichte resultiert aus den Beiträgen beider Teilchenflüsse und ist gegeben durch

$$j_{h,x} = -n v_x^2 c_V \tau \frac{dT}{dx} = -\frac{1}{3} n v^2 c_V \tau \frac{dT}{dx}, \quad (2.13)$$

wobei  $n$  die Anzahldichte der Teilchen ist. Dabei wurde angenommen, dass die mittleren Geschwindigkeiten in allen Raumrichtungen identisch sind. Mit  $l = v\tau$  und  $C_V = n c_V$  folgt dann aus 2.13

$$j_{h,x} = -\frac{1}{3} C_V v l \frac{dT}{dx}. \quad (2.14)$$

Nach der Definition der Wärmeleitfähigkeit gilt  $j_{h,x} = -\kappa \frac{dT}{dx}$  und daher ergibt sich aus 2.14

$$\kappa = \frac{1}{3} C_V v l. \quad (2.15)$$

Dieses Ergebnis erhält man durch ähnliche Überlegungen auch für Systeme mit niedrigeren Dimensionen. Es ist jedoch zu beachten, dass der Vorfaktor in Gleichung 2.15 an die Dimension angepasst werden muss. Allgemein gilt dann

$$\kappa = \frac{1}{d} C_V v l, \quad (2.16)$$

wobei  $d$  die Anzahl der betrachteten Dimensionen bezeichnet.

## 2.3 Beiträge zur Wärmeleitfähigkeit

Der gesamte Wärmestrom, der durch einen Festkörper fließt, ist gleich der Summe aller einzelnen Wärmeströme der jeweils verschiedenen Quasiteilchen, die darin enthalten sind. Dementsprechend kann man jeder Teilchensorte eine „Eigenwärmeleitfähigkeit“ zuordnen. Die häufigsten und für diese Doktorarbeit wichtigen Quasiteilchenanregungen, die zu dem Wärmetransport beitragen, sind die Phononen, die Elektronen und die Magnonen. Die gesamte Wärmeleitfähigkeit eines Systems lässt sich dann als

$$\kappa = \kappa_{\text{ph}} + \kappa_{\text{el}} + \kappa_{\text{mag}}, \quad (2.17)$$

darstellen. Die verschiedenen Beiträge der Wärmeleitfähigkeit werden im Folgenden diskutiert und anschließend wird ihre mögliche Separation besprochen.

### 2.3.1 Phononische Wärmeleitfähigkeit

Phononen sind Quasiteilchen, welche die Gitterschwingungen eines Kristalls repräsentieren und am thermischen Transport teilnehmen. In einem Kristall mit  $N$  Gitterplätzen und  $p$ -atomiger Basis ist die Energie der Phononen in der harmonischen Näherung<sup>5</sup> gleich der Energie eines Systems mit  $3pN$  unabhängigen harmonischen Oszillatoren [2, 40]

$$E = \sum_{\vec{k}, s} \left( n_{\vec{k}, s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{k}), \quad (2.18)$$

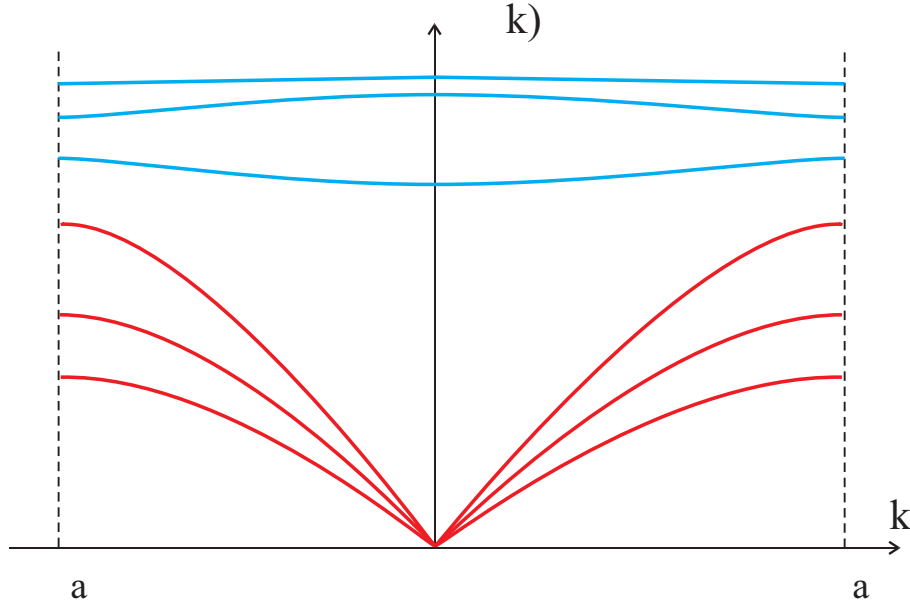
wobei  $n_{\vec{k}, s}$  die Besetzungszahl der angeregten Niveaus repräsentiert.  $n_{\vec{k}, s}$  kann die Werte 0, 1, 2, ... annehmen. Die Phononen sind Bosonen und laut Bose-Statistik gilt dann

$$n_{\vec{k}, s} = \left( e^{\frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{k_B T}} - 1 \right)^{-1}. \quad (2.19)$$

Der Index  $s$  ist gleich mit 1, 2, ...,  $3p$  und repräsentiert die akustischen und optischen Phononenzweige jeweils für eine longitudinale und zwei transversale Polarisationsrichtungen. Das Anregungsspektrum der Phononen enthält daher  $3p$  Äste (siehe Abbildung 2.2). 3 davon sind akustisch, mit relativ starker  $\vec{k}$ -Abhängigkeit der Energie, und haben folglich mit Ausnahme vom Brillouinzone-Rand eine endliche Gruppengeschwindigkeit  $\vec{v}_{\vec{k}} = \partial \omega_s(\vec{k}) / \partial \vec{k}$ . Die übrigen  $3p-3$  Äste sind optisch, liegen energetisch deutlich über den akustischen und hängen nur wenig von  $\vec{k}$  ab.

---

<sup>5</sup>In der harmonischen Näherung wird bei der Entwicklung der potentiellen Energie des Systems um die Gleichgewichtslagen der Atome nur der erste nicht verschwindende Term, der quadratisch in den Auslenkungen der Atome ist, berücksichtigt.



**Abbildung 2.2:** Typische Dispersionskurven entlang der  $a$ -Richtung im  $k$ -Raum für ein Gitter mit zweiatomiger Basis. Die drei akustischen Äste (rote Kurven) verhalten sich für kleine  $k$  linear zu  $k$ . Die drei optischen Äste (blaue Kurven) liegen energetisch höher als die akustischen und zeigen fast keine  $k$ -Abhängigkeit.

Wir haben bis jetzt die Phononen in der harmonischen Näherung betrachtet. Ein defektfreier unendlich ausgedehnter Kristall hätte darin dann eine unendliche Wärmeleitfähigkeit, da die Verteilung der Phononen zeitlich konstant bliebe. In realen Kristallen sind die Phononen nicht rein harmonische Schwingungen, sondern bestehen auch aus nichtverschwindenden Anteilen von Schwingungen kubischer und höherer Ordnung. Diese Anteile, wenn man sie als kleine Störungen eines harmonischen Potentials betrachtet, sind für die Phonon-Phonon-Streuung verantwortlich. Phonon-Phonon-Streuung bedeutet, dass bei einem Streuprozess ein oder mehrere Phononen vernichtet werden und unter Berücksichtigung von Impuls- und Energieerhaltung neue entstehen.

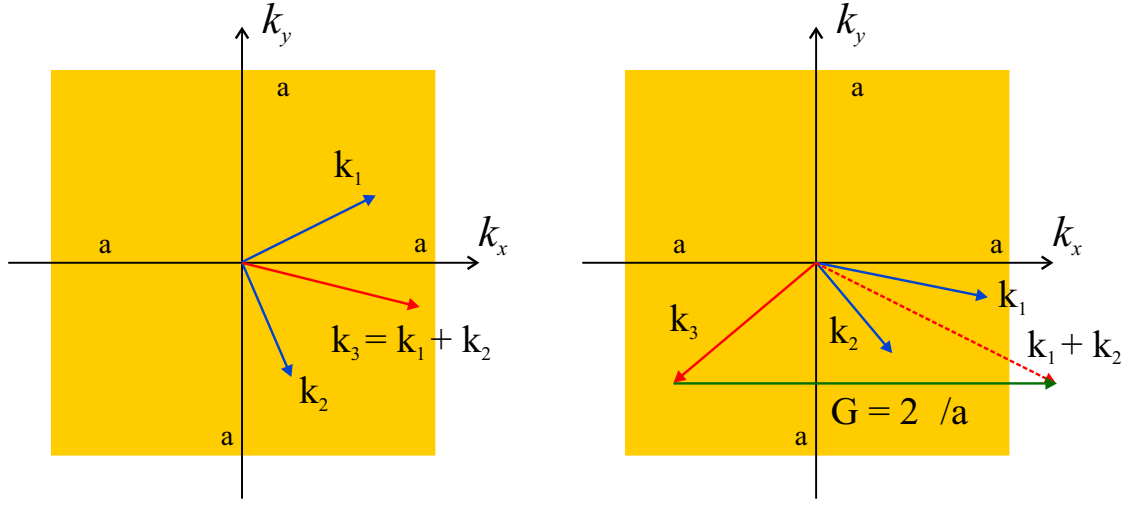
Die Impuls- und Energieerhaltung werden dargestellt durch folgende Gleichungen:

$$\vec{k}_3 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{G} \quad (2.20)$$

$$\omega_{s_3}(\vec{k}_3) = \omega_{s_1}(\vec{k}_1) + \omega_{s_2}(\vec{k}_2), \quad (2.21)$$

wobei  $\vec{G}$  ein reziproker Gittervektor ist. Man unterscheidet zwischen „Normalprozessen“ mit  $\vec{G} = 0$  und „Umklappprozessen“ mit  $\vec{G} \neq 0$  (siehe Abbildung 2.3). Damit ein „Umklappprozess“ stattfindet, muss die Summe der Wellenvektoren von zwei gestreuten Phononen außerhalb der 1. Brillouin-Zone liegen. Folglich müssen die Wellenvektoren der beiden Phononen in der Größenordnung  $G/4$  liegen. Die Häufigkeit von „Umklappprozessen“ ist somit abhängig von der Anzahl solcher Phononen. Aufgrund der Tatsache, dass der Phononenwellenvektor bei „Normalprozessen“ erhalten bleibt, kann gezeigt werden [2,40], dass bei Abwesenheit weiterer Streumechanismen der thermische Widerstand verschwindet und folglich die Wärmeleitfähigkeit unendlich wird. Bei den „Umklappprozessen“ dagegen wird





**Abbildung 2.3:** Phonon-Phonon-Streuung in einem zweidimensionalen quadratischen Gitter. Das dunkelgelbe Quadrat in den Abbildungen repräsentiert die erste Brillouin-Zone im  $\vec{k}$ -Raum, wobei  $a$  die Gitterkonstante ist. Zwei Phononen mit Wellenvektoren  $\vec{k}_1$  und  $\vec{k}_2$  (blaue Pfeile) werden vernichtet und ein neues mit Wellenvektor  $\vec{k}_3$  (roter Pfeil) entsteht. *Links:* Das resultierende Phonon bleibt in der ersten Brillouin-Zone und folglich bleibt der gesamte Wellenvektor der miteinander wechselwirkenden Phononen erhalten („Normalprozesse“). *Rechts:* Das resultierende Phonon ragt aus der ersten Brillouin-Zone heraus und wird durch einen reziproken Gittervektor  $\vec{G}$  (grüner Pfeil) zurückgeklappt („Umklappprozesse“). Der Kristall erfährt dann als Ganzes den Rückstoß  $-\hbar\vec{G}$ ; dieser gleichförmige Impulszustand wird aber fast nie explizit in Betracht gezogen. Der gesamte Wellenvektor der miteinander wechselwirkenden Phononen bleibt dann bis auf die Addition des reziproken Gittervektors  $\vec{G}$  erhalten. Der wahre Impuls des Gesamtsystems bleibt immer streng erhalten, genauso wie seine Energie.

der Phononenwellenvektor stark geändert, so dass für eine Wärmestromverteilung ein thermischer Widerstand und eine endliche Wärmeleitfähigkeit entsteht. In einem System, in dem beide Phononenstreuarten zugange sind, spielen häufig die „Normalprozesse“ die Rolle des „Verstärkers“ für die „Umklappprozesse“ durch Energie- und Impulsübertragung von schwächer gestreuten zu stärker gestreuten Phononen [46].

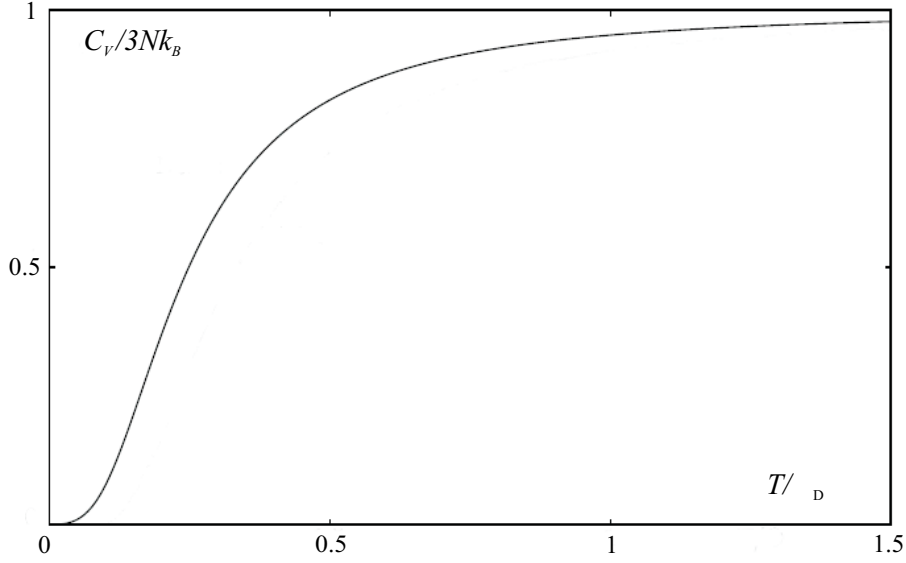
Wir betrachten jetzt nochmal die Gleichung 2.16 in der Debyeschen Näherung. In dieser Näherung wird vorausgesetzt, dass die Schallgeschwindigkeit für jeden Polarisationsstyp konstant ist, so wie es für das klassische elastische Kontinuum gelten würde. Die Dispersionsrelation lautet dann

$$\omega = v_s K, \quad (2.22)$$

wobei  $v_s$ , unabhängig von der Polarisierung, die konstante Schallgeschwindigkeit ist. Da für die Gleichung 2.16 keine Voraussetzungen über die Form der Wärmeträger gemacht wurde, kann sie auch für die phononische Wärmeleitfähigkeit angewendet werden. Es gilt also in 3 Dimensionen

$$\kappa = \frac{1}{3} C_V v_s l, \quad (2.23)$$

wobei  $C_V$  die spezifische Wärme,  $v_s$  die Schallgeschwindigkeit und  $l$  die mittlere freie Weglänge der Phononen bezeichnet.



**Abbildung 2.4:** Spezifische Wärme der Phononen im Debye-Modell. Nach [47].

Die spezifische Wärme  $C_V$  verhält sich nach dem Debye-Modell bei tiefen Temperaturen ( $T \ll \Theta_D$ ) wie  $T^3$ , wohingegen sie sich bei hohen Temperaturen ( $T \gg \Theta_D$ ) asymptotisch dem klassischen Wert von Dulong-Petit  $3Nk_B$  nähert (siehe Abbildung 2.4).

Wir betrachten jetzt die mittlere freie Weglänge  $l$  der Phononen.  $l$  ist die Strecke, die ein Phonon zwischen zwei Stößen zurücklegt. Die Zeit  $\tau$ , die dafür gebraucht wird, hängt mit  $l$  durch die Gleichung  $l = v_s \tau$  zusammen und heißt Relaxationszeit. Die Phononen in einem realen isolierenden Kristall können abgesehen von der Phonon-Phonon-Streuung auch an Gitterstörstellen (Defekten) und an den Grenzflächen des Kristalls streuen. Diese Streuungsart ist von der Temperatur unabhängig und führt zu einer Begrenzung der mittleren freien Weglänge  $l$  bei tiefen Temperaturen ( $T \ll \Theta_D$ ). In diesem Temperaturbereich ist die Anzahl der Phononen, die an einem „Umklappprozess“ teilnehmen können

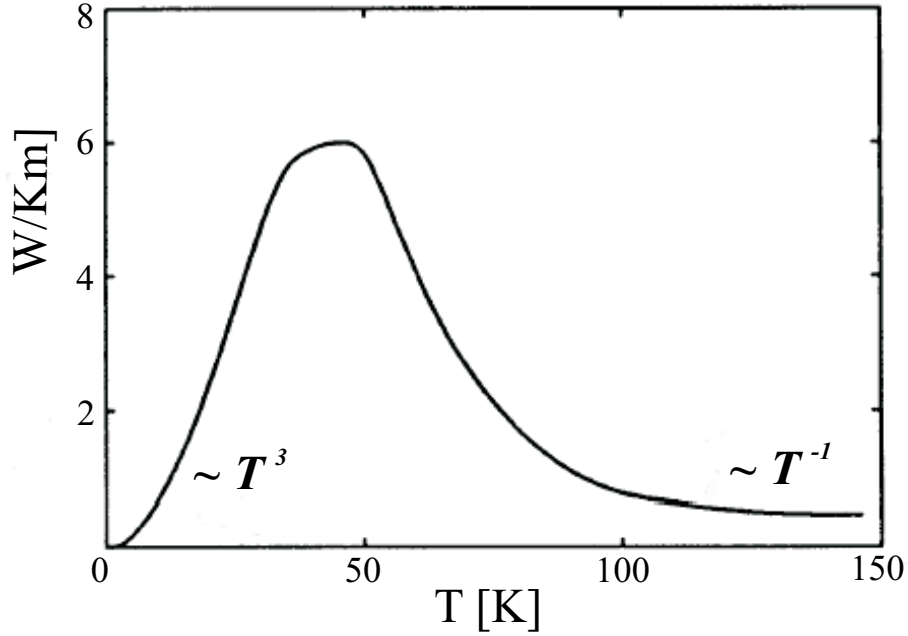
$$n_{k_U} = \left( e^{\frac{\hbar\omega(k_U)}{k_B T}} - 1 \right)^{-1} \approx e^{-\frac{\hbar\omega(k_U)}{k_B T}} \approx e^{-\frac{\Theta_D}{\alpha T}}, \quad (2.24)$$

wobei  $\alpha = \omega_D / \omega(k_U) \simeq 2$ . Dabei wurde die Definition der Debye-Temperatur  $\Theta_D \equiv \hbar\omega_D / k_B$  benutzt. Bei  $T \ll \Theta_D$  zeigt die spezifische Wärme ein  $T^3$ -Verhalten, während für die mittlere freie Weglänge  $l \propto \tau \propto 1/n_{k_U}$  gilt. Nach der Gleichung 2.23 erhält man dann für die Wärmeleitfähigkeit

$$\kappa \propto \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 e^{\frac{\Theta_D}{\alpha T}}. \quad (2.25)$$

Da also die „Umklappprozesse“ zu tiefen Temperaturen zunehmend ausfrieren, wird die mittlere freie Weglänge der Phononen immer größer, bis sie schließlich durch die temperaturunabhängige Streuung an Defektstellen im Kristall, oder bei sehr reinen Kristallen durch die Kristalloberflächen, begrenzt wird. Mit weiter abnehmender Temperatur nimmt die Wärmeleitfähigkeit aufgrund der spezifischen Wärme mit  $T^3$  ab.

Mit wachsender Temperatur steigt auch die Anzahl der hochenergetischen Phononen, so dass die Umklappstreuung immer relevanter wird. Für hohe Temperaturen ( $T \gg \Theta_D$ ) ist



**Abbildung 2.5:** Wärmeleitfähigkeit von Saphir als Funktion der Temperatur. Nach [48].

diese wegen

$$n_{k_U} = \left( e^{\frac{\hbar\omega(k_U)}{k_B T}} - 1 \right)^{-1} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega(k_U)} \quad (2.26)$$

proportional zur Temperatur, und es ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit, ein  $1/T$ -Verhalten, da die spezifische Wärme in diesem Temperaturbereich konstant ist. Dadurch resultiert insgesamt ein für die phononische Wärmeleitfähigkeit typisches Tieftemperaturmaximum. Dieses Maximum kann aber durch eine hohe Defektdichte völlig unterdrückt werden. In der Abbildung 2.5 ist die phononische Wärmeleitfähigkeit von Saphir zu sehen. Saphir ist ein Isolator und dadurch ein rein phononischer Wärmeleiter. Der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit gegen die Temperatur entspricht den theoretischen Überlegungen.

Eine andere Möglichkeit für die Berechnung der phononischen Wärmeleitfähigkeit, die wesentlich besser ist als die oben beschriebene liefert das Modell von Callaway [49–52]. Das Modell von Callaway (auch bekannt als Debye-Modell [1]) wird aus der Boltzmann-Gleichung in der Relaxationszeitnäherung abgeleitet, wobei auch die oben beschriebene Debyesche Näherung weiter geltend ist. Die Boltzmann-Gleichung dient einer allgemeineren kinetischen Beschreibung von Transportphänomenen. Aus ihrer Lösung können Ausdrücke für elektrische Ströme und Wärmeströme abgeleitet werden<sup>6</sup>. Es ergibt sich dann folgende Gleichung für die phononische Wärmeleitfähigkeit

$$\kappa_{ph} = \frac{k_B^4 T^3}{2\pi^2 \hbar^3 v_{ph}} \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \tau(\omega, T) \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (2.27)$$

<sup>6</sup>Für eine detaillierte Beschreibung der Boltzmann-Gleichung und ihrer Lösungen sei auf [2, 36, 40, 49, 53, 54] verwiesen.

wobei  $v_{\text{ph}}$  die mittlere Schallgeschwindigkeit,  $\Theta_{\text{D}}$  die Debye-Temperatur,  $\omega$  die Kreisfrequenz der Phononen,  $x = \frac{\hbar\omega}{k_{\text{B}}T}$  und  $\tau(\omega, T)$  die gesamte Relaxationszeit der Phononen ist. Die mittlere Schallgeschwindigkeit  $v_{\text{ph}}$  wird aus der Debye-Temperatur  $\Theta_{\text{D}}$  via Gleichung [39]

$$v_{\text{ph}} = \Theta_{\text{D}} \left( \frac{k_{\text{B}}}{\hbar} \right) (6\pi^2 n)^{-\frac{1}{3}} \quad (2.28)$$

berechnet. Dabei ist  $n = N/V$  die atomare Anzahldichte der jeweiligen Substanz. Im Callaway Modell spielt  $\tau(\omega, T)$  eine sehr wichtige und zentrale Rolle. Unter Berücksichtigung der Matthiesenschen Regel<sup>7</sup> kann man die gesamte Streurrate ( $\tau_{\Sigma}^{-1}$ ) auf

$$\tau_{\Sigma}^{-1} = \tau_{\text{bd}}^{-1} + \tau_{\text{ptd}}^{-1} + \tau_{\text{pld}}^{-1} + \tau_{\text{ld}}^{-1} + \tau_{\text{um}}^{-1} + \tau_{\text{sl}}^{-1} + \dots \quad (2.29)$$

berechnen. Dabei sind  $\tau_{\text{bd}}^{-1}$ ,  $\tau_{\text{ptd}}^{-1}$ ,  $\tau_{\text{pld}}^{-1}$ ,  $\tau_{\text{ld}}^{-1}$ ,  $\tau_{\text{um}}^{-1}$  und  $\tau_{\text{sl}}^{-1}$  die jeweiligen Streuraten bezüglich der Grenzflächenstreuung, der Punktdefektstreuung, der Streuung an schichtartigen Defekten, der Streuung an linienartigen Defekten, der Umklappstreuung und der Streuung zwischen Magnonen und Phononen. Für die einzelnen Streuraten gilt nach [1, 3, 55, 56]

- $\tau_{\text{bd}}^{-1} = v_{\text{ph}}/L$ , wobei  $L$  die charakteristische Probenlänge ist.
- $\tau_{\text{ptd}}^{-1} = P\omega^4$ . Langwellige Phononen werden weniger gestreut an Punktdefekten als kurzwellige.
- $\tau_{\text{pld}}^{-1} = A\omega^2$ . Langwellige Phononen werden weniger gestreut an schichtartigen Defekten als kurzwellige.
- $\tau_{\text{ld}}^{-1} = D\omega$ . Langwellige Phononen werden weniger gestreut an linienartigen Defekten als kurzwellige.
- $\tau_{\text{um}}^{-1} = B\omega^2 T \exp(-\Theta_{\text{D}}/bT)$ , wobei  $b$  ein Parameter ist, der den Einsatzbereich der Umklappstreuung regelt.
- $\tau_{\text{sl}}^{-1} = F\omega^4 T^2 C_{\text{s}}$ , wobei  $C_{\text{s}}$  die magnonische spezifische Wärmekapazität ist.

Die oben aufgelisteten phononischen Streuraten werden bei der Analyse der Wärmeleitfähigkeitsdaten dieser Arbeit benutzt. Eine detaillierte Beschreibung der obigen und weiteren Streuraten findet man in [1, 3, 55, 56].

Bei höheren Temperaturen, wo die Wärmeleitfähigkeit kleine Absolutwerte erreicht (in der Ordnung von 1 W/Km) und vergleichbar mit den Absolutwerten von  $\kappa$  für amorphe Materialien [57] ist, wird für die mittlere phononische freie Weglänge eine Untergrenze  $\ell_{\text{min}}$  eingeführt. Die zugrunde liegende Idee ist, dass die mittlere freie Weglänge der Phononen nicht kleiner als die ungefähren Abmessungen der Elementarzelle der jeweiligen Verbindung werden kann. So ein  $\ell_{\text{min}}$  wurde auch für kristalline Materialien bei hohen Temperaturen beobachtet [58]. Für die Relaxationszeit  $\tau$  ergibt sich dann folgende Gleichung

$$\tau(\omega, T) = \max\left\{\tau_{\Sigma}(\omega, T), \frac{\ell_{\text{min}}}{v_{\text{ph}}}\right\}. \quad (2.30)$$

---

<sup>7</sup>Die Gesamtstreurate der verschiedenen Streuprozesse, die gleichzeitig in einem System wirken, läßt sich durch die Matthiesensche Regel berechnen auf  $\frac{1}{\tau_{\text{tot}}(k)} = \sum_i \frac{1}{\tau_i(k)}$ . Die Matthiesensche Regel setzt dabei die Unabhängigkeit der einzelnen Streuprozesse voneinander voraus.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden die Fits der phononischen Wärmeleitfähigkeit mittels der Gleichungen 2.27, 2.29 und 2.30 durch das Programm pro Fit 6.0.6 der Firma QuantumSoft durchgeführt. Das Programm stellt drei unterschiedliche Algorithmen (Monte-Carlo, Levenberg-Marquardt und Robust) für die Anpassung der freien Parameter der Gleichungen 2.29 und 2.30 zur Verfügung. Hier wurde bevorzugt der Levenberg-Marquardt Algorithmus [59] benutzt, da dieser die schnellste Anpassung ermöglicht.

### 2.3.2 Elektronische Wärmeleitfähigkeit

Wir betrachten jetzt ein Gas freier Elektronen. Die spezifische Wärme des freien Elektronengases ist gegeben durch

$$C_V = n \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B^2 T}{E_F}. \quad (2.31)$$

Dabei bezeichnet  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $n$  die Elektronendichte und  $E_F = k_B T_F$  die Fermi-Energie mit  $T_F$  der Fermi-Temperatur. Da zum Wärmetransport nur über die Fermi-Energie angeregte Elektronen beitragen können, wird  $v$  in 2.15 annäherungsweise als die Fermi-Geschwindigkeit  $v_F = \sqrt{2E_F/m}$  mit  $m$  gleich der Elektronmasse betrachtet. Für die elektronische Wärmeleitfähigkeit folgt dann

$$\kappa = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T \frac{n}{m} \tau. \quad (2.32)$$

Die wichtigsten Streumechanismen für Elektronen in Metallen sowie die Temperaturabhängigkeit ihrer Streuraten sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

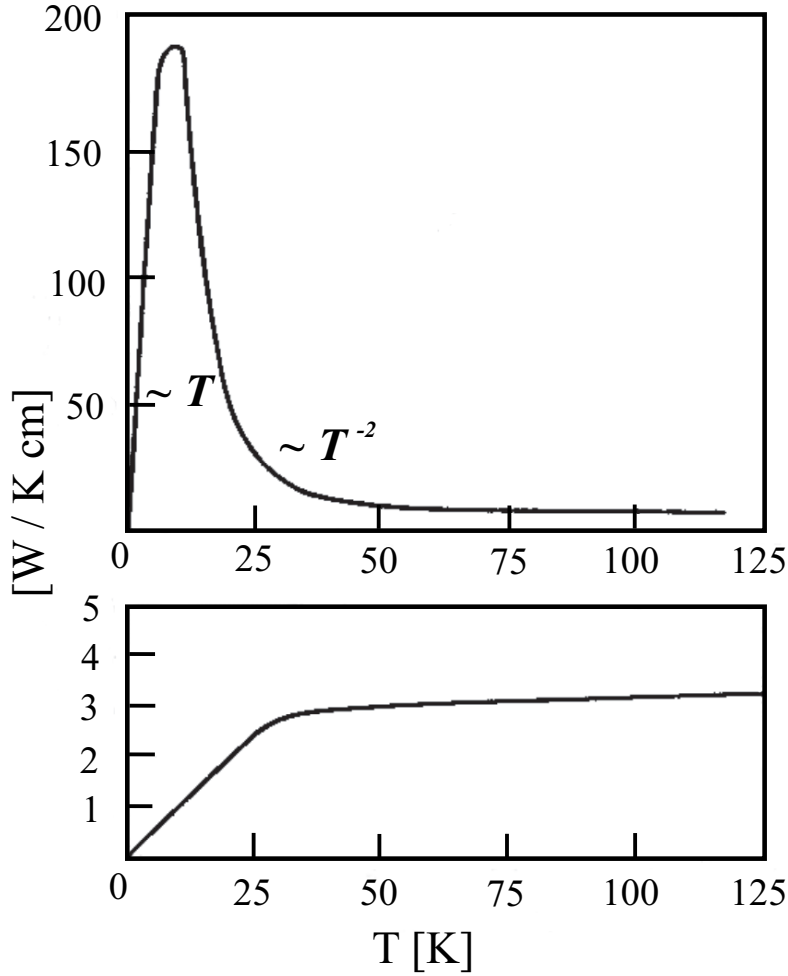
<i>Streuung</i>	<i>T-Abhängigkeit der Streurrate</i>
<b>Streuung an Gitterstörstellen</b>	$\frac{1}{\tau} = \text{konstant}$
<b>Elektron-Phonon-Streuung</b>	$\frac{1}{\tau} \propto T$ falls $T \geq \Theta_D$ , $\frac{1}{\tau} \propto T^3$ falls $T \ll \Theta_D$

In der obigen Tabelle wurde die Elektron-Elektron-Streuung wegen ihres sehr geringen Wirkungsquerschnittes nicht aufgelistet. Diese Tatsache lässt sich auf das Paulische Ausschließungsprinzip<sup>8</sup> und auf die Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen durch das umgebende Elektronengas zurückführen.

Anhand der obigen Tabelle und der Gleichung 2.32 kann man die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit bei Metallen folgendermaßen erklären:

Bei sehr tiefen Temperaturen ( $T \ll \Theta_D$ ) ist die temperaturunabhängige Streuung an Defekten dominierend und die Wärmeleitfähigkeit aufgrund der spezifischen Wärme der Elektronen proportional zu  $T$ . Mit steigender Temperatur gewinnt die Elektron-Phonon-Streuung mit  $\frac{1}{\tau} \propto T^3$  zunehmend an Bedeutung und führt zu einer  $1/T^2$  Abnahme von  $\kappa$ . Dadurch entsteht bei reinen Proben ein stark ausgeprägtes Tieftemperatur-Maximum. Bei hohen

<sup>8</sup>Damit zwei Elektronen aneinander streuen können, müssen die entsprechenden Zustände vor und nach dem Stoß besetzt bzw. frei sein.



**Abbildung 2.6:** Wärmeleitfähigkeit von Silber als Funktion der Temperatur (aus [60]). Es handelt sich dabei um dieselbe Probe vor (unteres Diagramm) und nach (oberes Diagramm) dem Tempern. Die hohe Defektdichte vor dem Tempern unterdrückt völlig das Tieftemperaturmaximum der Wärmeleitfähigkeit.

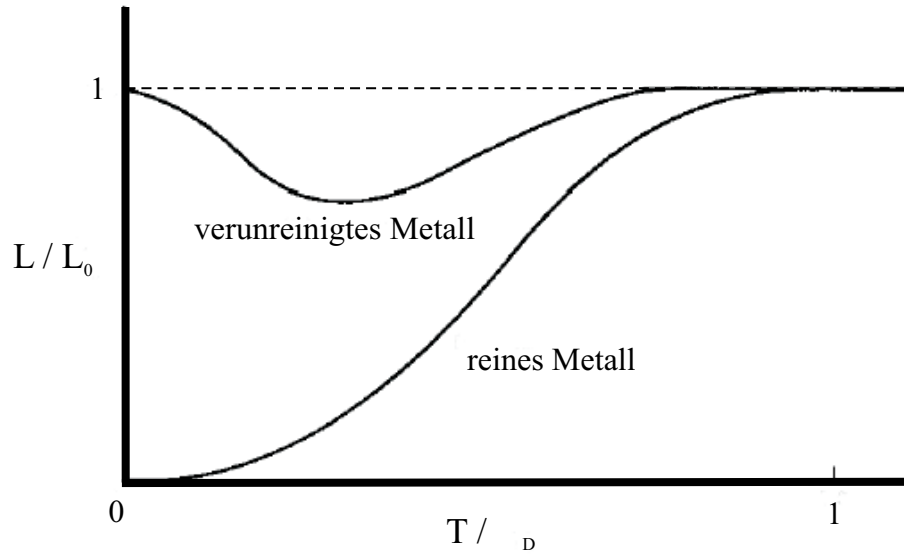
Temperaturen ( $T > \Theta_D$ ) ist schließlich  $\frac{1}{\tau} \propto T$  und die Wärmeleitfähigkeit bleibt temperaturunabhängig. Eine hohe Defektdichte kann jedoch das sehr stark ausgeprägte Maximum vollständig unterdrücken (ähnliche Situation wie bei der phononischen Wärmeleitfähigkeit) und den Absolutwert von  $\kappa$  im gesamten Temperaturbereich verringern (siehe Abbildung 2.6).

### Wiedemann-Franz-Gesetz

Anhand des Drude-Modells ergibt sich für die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  folgende einfache Relation [40]

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}. \quad (2.33)$$

Das Wiedemann-Franz-Gesetz verknüpft die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  mit der Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  unter der Voraussetzung, dass die Relaxationszeiten für elektrische und



**Abbildung 2.7:** Die Lorenz-Zahl als Funktion der Temperatur für ein reines und ein stark verunreinigtes Metall (aus [61]).

thermische Prozesse identisch sind. Es lautet in seiner allgemeinen Form

$$\frac{\kappa_{\text{el}}}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 T = L_0 T. \quad (2.34)$$

Hierbei ist  $L_0$  die Lorenz-Zahl. Sie hat bei Gültigkeit des Wiedemann-Franz-Gesetzes in einem freien Elektronengas den Wert  $L_0 = 2.45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$ . Die Annahme, dass die Relaxationszeiten für elektrische und thermische Prozesse gleich sind, ist nur dann gerechtfertigt, wenn die Streuprozesse der Elektronen elastisch (kein Energieübertrag bei Stößen) oder höchstens quasielastisch (kleiner Energieübertrag bei Stößen) sind. Das gilt für den Fall von Defektstreuung (elastische Prozesse) bei tiefen Temperaturen ( $T \ll \Theta_D$ ) sowie bei hohen Temperaturen ( $T > \Theta_D$ ) für die Streuung der Elektronen an Phononen (quasielastische Prozesse). In diesen Fällen nähert sich die Lorenz-Zahl dem Wert  $L_0$ . Falls aber das Phononenspektrum von langwelligen Phononen dominiert wird und die inelastische Streuung der Elektronen an Phononen gegenüber der Streuung an Defekten überwiegt, ist das Wiedemann-Franz-Gesetz nicht mehr uneingeschränkt gültig. Die Lorenz-Zahl wird dann temperaturabhängig und ständig kleiner als  $L_0$ , da die Streuzeit für den Wärmetransport kleiner wird als die Streuzeit für den Ladungstransport. Das heißt, dass bei einer gegebenen Temperatur der Strom schneller als die Wärme fließt. In der Abbildung 2.7 ist die Temperaturabhängigkeit der Lorenz-Zahl für ein reines und ein stark verunreinigtes Metall zu sehen. Beim reinen Metall gibt es bei tiefen Temperaturen keine elastischen Streuprozesse mehr, und die Lorenz-Zahl geht gegen Null. Beim verunreinigten Metall dagegen dominiert bei tiefen Temperaturen die elastische Streuung an Gitterstörstellen, und die Lorenz-Zahl nähert sich dem Wert  $L_0$ .

### 2.3.3 Wärmeleitfähigkeit der magnetischen Anregungen

Die magnetischen Anregungen (Magnonen) sind quantisierte Spinwellen und können auch zum Wärmetransport beitragen. Die Magnonen lassen sich wie Phononen zu Wellenpaketen kombinieren, welche sich durch das Spingitter bewegen. Die Quantisierung der Spinwellen

geschieht genau auf die gleiche Weise wie für die Phononen. Die Energie einer Mode der Frequenz  $\omega_k$  mit  $n_k$  Magnonen ist gegeben durch

$$\epsilon_k = (n_k + \frac{1}{2})\hbar\omega_k. \quad (2.35)$$

Die Anregung eines Magnons entspricht dem Umklappen eines Spins um  $\pm 1$ . Man kann zwischen ferromagnetischen und antiferromagnetischen Magnonen unterscheiden. Beim ersten Fall entspricht der Grundzustand einer parallelen Ausrichtung aller Spins und die Dispersionsrelation (Abbildung 2.8) der Magnonen lautet in einer Dimension für große Wellenlängen ( $ka \ll 1$ ) nach [39]

$$\epsilon_k = \hbar\omega = (2JSa^2)k^2, \quad (2.36)$$

wobei  $J$  die Kopplungskonstante zwischen zwei benachbarten Spins mit der Spinquantenzahl  $S$  und  $a$  die Gitterkonstante ist. Die Frequenz ist also proportional zu  $k^2$ ; im selben Grenzfall ist die Frequenz eines Phonons proportional zu  $k$ . Die Geschwindigkeit der Magnonen ist dann mit Hilfe von Gleichung 2.36

$$v_m = \frac{d\omega}{dk} = \frac{4SJa^2}{\hbar}k. \quad (2.37)$$

$v_m$  ist also nicht konstant wie die Schallgeschwindigkeit der Phononen in der Debye-Näherung oder die Fermi-Geschwindigkeit der Elektronen, sondern proportional zu  $k$ . Aus diesem Grund kann für die ferromagnetischen Magnonen das einfache Drude-Modell (Gleichung 2.16) nicht mehr angewandt werden. Für eine annähernd realistische Abschätzung muss man dann die Boltzmann-Gleichung heranziehen (siehe auch [2, 36, 40, 49, 53, 54]). Speziell für die Wärmeleitfähigkeit erhält man aus der Boltzmann-Gleichung in drei Dimensionen

$$\kappa = \frac{1}{3} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} c_k v_k l_k d^3k, \quad (2.38)$$

wobei  $c_k$ ,  $v_k$  und  $l_k$  die spezifische Wärme, die Geschwindigkeit und die mittlere freie Weglänge der Anregung mit dem Wellenvektor  $k$  ist. Für den Fall einer  $k$ -unabhängigen Geschwindigkeit und mittlerer freier Weglänge wird die Gleichung 2.38 zur Gleichung 2.15. Die Magnonen sind Bosonen. Deshalb gilt für  $c_k$

$$c_k = \frac{d}{dT} \frac{\epsilon_k}{e^{\frac{\epsilon_k}{k_B T}} - 1} = k_B \left( \frac{\epsilon_k}{k_B T} \right)^2 \left[ \frac{e^{\frac{\epsilon_k}{k_B T}}}{(e^{\frac{\epsilon_k}{k_B T}} - 1)^2} \right]. \quad (2.39)$$

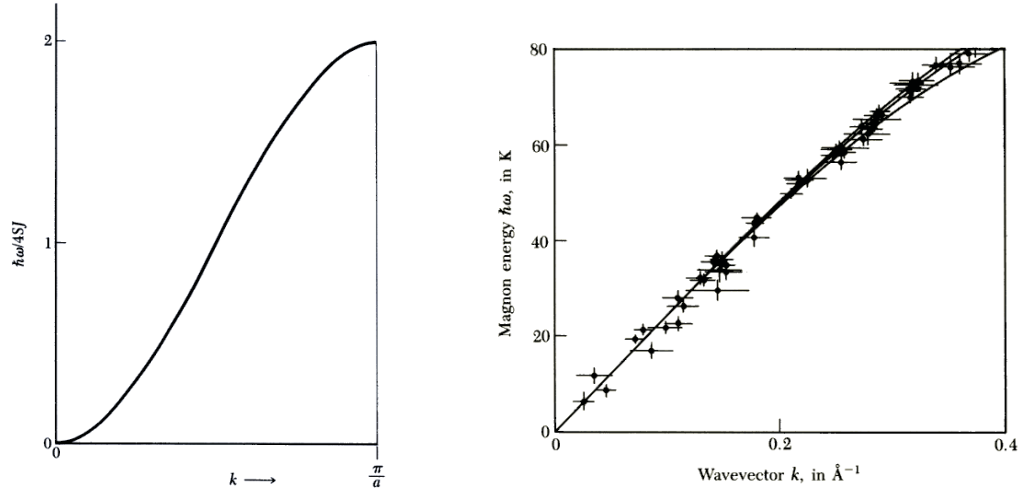
Durch Einsetzen von 2.39 und 2.37 in Gleichung 2.38 und unter der Voraussetzung, dass die Magnonen bei tiefen Temperaturen nur an den Kristallgrenzflächen streuen und dadurch eine konstante mittlere freie Weglänge  $l_0$  besitzen, erhält man für die Wärmeleitfähigkeit der ferromagnetischen Magnonen in drei Dimensionen bei tiefen Temperaturen

$$\kappa_{\text{mag}} = \frac{k_B^3 l_0}{12\pi^2 \hbar S J a^2} T^2 \int_0^\infty x^3 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (2.40)$$

wobei  $x = \epsilon_k/k_B T$ .

Bei tiefen Temperaturen erwartet man also ein Anwachsen der magnonischen Wärmeleitfähigkeit in einem dreidimensionalen Ferromagneten proportional zu  $T^2$ , dabei wird für die





**Abbildung 2.8:** Dispersionsrelation für Magnonen in einem eindimensionalen Ferromagneten bei Nächst-Nachbarn-Wechselwirkung (links) und in dem einfach kubischen Antiferromagneten RbMnF<sub>3</sub>, bestimmt durch inelastische Neutronenstreuung bei 4,2 K (rechts). Beide Diagramme sind aus [39] entnommen.

spezifische Wärme eine  $T^{3/2}$ -Abhängigkeit berechnet. Für einen zwei- bzw. eindimensionalen Ferromagneten lässt sich durch Gleichung 2.38 eine magnonische Wärmeleitfähigkeit berechnen, die proportional zu  $T^{3/2}$  bzw.  $T$  ist, wobei die spezifische Wärme proportional zu  $T$  bzw.  $T^{1/2}$  ist.

Eine weitere Eigenschaft der Ferromagneten ist eine Magnetfeldabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit, da in der Dispersionsrelation durch die Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes eine Energielücke proportional zur Feldstärke generiert wird. Die Dispersionsrelation 2.36 lautet dann

$$\epsilon_k = \hbar\omega = (2JSa^2)k^2 + g\mu_B H. \quad (2.41)$$

Bei ausreichend hohen Feldern sollte die magnonische Wärmeleitfähigkeit dann völlig verschwinden, weil die Magnonenzustände thermisch kaum mehr besetzt werden.

Für die antiferromagnetischen Magnonen entspricht der Grundzustand einer antiparallelen Ausrichtung aller Spins und die Dispersionsrelation (Abbildung 2.8) ist recht verschieden von der für Magnonen in einem Ferromagneten. Sie lautet in einer Dimension für  $ka \ll 1$  nach [39]

$$\epsilon_k = \hbar\omega \approx J a k, \quad (2.42)$$

ähnlich wie die eines Phonons im selben Grenzfalle. Daraus resultiert eine  $k$ -unabhängige Geschwindigkeit der antiferromagnetischen Magnonen. Die thermische Anregung der Magnonen trägt, ebenso wie die der Phononen, bei tiefen Temperaturen einen Term in  $T^3$  zur Wärmekapazität bei. Dementsprechend ist die Wärmeleitfähigkeit der magnetischen Anregungen in einem dreidimensionalen Antiferromagneten auch proportional zu  $T^3$  bei tiefen Temperaturen<sup>9</sup>. Beiträge magnonischer Wärmeleitfähigkeit sind daher für Antiferromagneten mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit nicht von phononischen zu unterscheiden.

<sup>9</sup>Bei einem zwei- bzw. eindimensionalen Antiferromagneten sind genauso sowohl die spezifische Wärme als auch die Wärmeleitfähigkeit proportional zu  $T^2$  bzw.  $T$ .

Ein äußeres Magnetfeld beeinflusst im Gegensatz zum Fall eines Ferromagneten auch nicht bedeutend die magnonische Wärmeleitfähigkeit in einem Antiferromagneten, da dadurch sowohl eine energetische Absenkung als auch eine Anhebung der im Nullfeld entarteten Magnonendispersionszweige erzielt wird [62].

Bis jetzt wurde die magnonische Wärmeleitfähigkeit mit Hilfe der Boltzmann-Gleichung betrachtet. In der geordneten Phase der magnetischen Systeme und in der Nähe des magnetischen Überganges  $T_C$  (oder  $T_N$ ) nimmt die magnetische mittlere freie Weglänge aufgrund der Magnon-Magnon-Wechselwirkung jedoch rasch ab. Demzufolge kann man bei  $T \geq T_C$  (oder  $T \geq T_N$ ) nicht mehr die Magnonen als Quasiteilchen betrachten. Die Boltzmann-Gleichung ist dann in diesem Temperaturbereich ungültig. Der magnetische Energietransfer erfolgt dann durch Diffusion mit einer zu  $J/\hbar$  proportionalen Geschwindigkeit. Der Abstand zwischen zwei Kollisionen ist ungefähr gleich mit dem Abstand  $a$  zwischen zwei benachbarten Spins. Unter diesen Bedingungen gilt dann für die Wärmeleitfähigkeit der magnetischen Anregungen [56]

$$\kappa_m = 8n_s \tau a^2 S^3 (S+1)^3 (zJ^2)^2 (27k_B \hbar^2 T^2)^{-1}, \quad (2.43)$$

wobei  $n_s$  die Anzahl der Spins pro Volumeneinheit ist und  $z$  die Anzahl der nächsten Nachbarn. Die Relaxationszeit  $\tau$  ist

$$\tau^{-1} = \frac{4}{\sqrt{3}} \sqrt{\xi S(S+1)zJ}, \quad (2.44)$$

mit

$$\xi \equiv 1 - \frac{39}{5z^2} [1 + \frac{3}{26} S(S+1)]. \quad (2.45)$$

Für die Energie-Diffusionskonstante  $D_E = \kappa_m / C_s a^2$  ( $C_s$  ist die magnetische spezifische Wärme pro Volumeneinheit) gilt im Hochtemperaturbereich

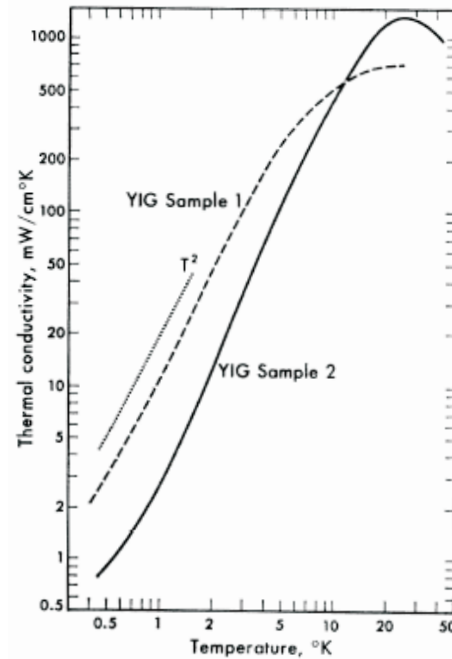
$$D_E = K J [S(S+1)]^{\frac{1}{2}} \frac{a^2}{\hbar}, \quad (2.46)$$

wobei  $K$  eine Konstante in der Größenordnung von 1 ist .

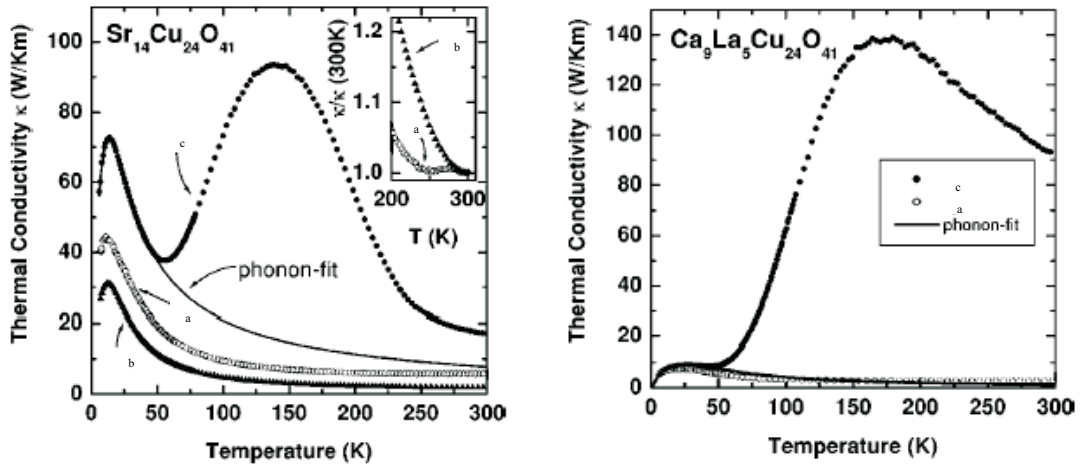
## Experimentelle Befunde

Für magnonische Wärmeleitung existieren bis jetzt nur wenige experimentelle Hinweise. Eine der bisher klarsten Evidenzen für magnonische Wärmeleitung ist in dem dreidimensionalen ferromagnetischen Yttrium-Eisen-Granat (YIG) nachgewiesen worden [63–66]. In der Abbildung 2.9 ist die erwartete  $T^2$ -Abhängigkeit der magnonischen Wärmeleitfähigkeit im Tieftemperaturbereich für die eine Probe (YIG Sample 1) deutlich zu sehen. Bei der zweiten Probe (YIG Sample 2) wird ein solches Verhalten nicht beobachtet. Der Grund dafür sind paramagnetische Verunreinigungen in YIG Sample 2, die zusätzliche Streuzentren für die Magnonen erzeugen [64].

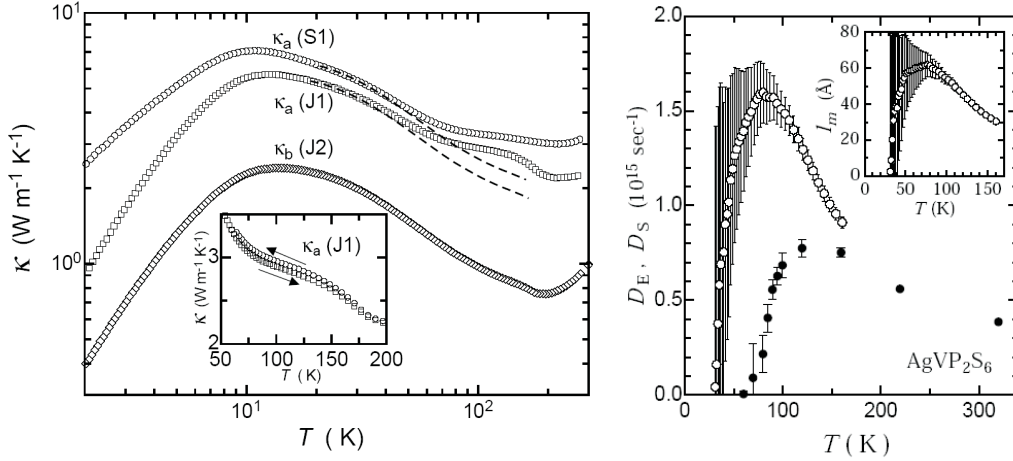
In den letzten Jahren wurde auch magnonische Wärmeleitfähigkeit in anisotropen eindimensionalen Spinsystemen wie den Spinketten- und Spinleitern-Substanzen nachgewiesen, allerdings nur im Hochtemperaturbereich. Ein Material, in dem ein großer magnetischer Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit experimentell bestätigt wurde, ist das antiferromagnetische  $S = 1/2$ -Spinleiter-System  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  [67, 68].



**Abbildung 2.9:** Wärmeleitfähigkeit von Yttrium-Eisen-Granat als Funktion der Temperatur. Die gepunktete Linie ist eine  $T^2$ -Funktion (erwartetes Verhalten der magnonischen Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen in einem dreidimensionalen Ferromagneten) und dient zum Vergleich. Aus [64].



**Abbildung 2.10:** Links: Anisotrope Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_a$ ,  $\kappa_b$  und  $\kappa_c$  von  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  als Funktion der Temperatur. Das Inset zeigt  $\kappa_a$  und  $\kappa_b$  normiert auf den Wert für 300 K. Rechts: Anisotrope Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_a$  und  $\kappa_c$  von  $\text{Ca}_9\text{La}_5\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  als Funktion der Temperatur. Man erkennt in beiden Diagrammen das enorm hohe Maximum der Wärmeleitfähigkeit im Hochtemperaturbereich, das laut Autoren einen magnonischen Ursprung hat. Die durchgezogenen Kurven sind Phonon-Fits an  $\kappa_c$  (links) und  $\kappa_a$  (rechts). Beide Diagramme aus [68].



**Abbildung 2.11:** Links: Wärmeleitfähigkeit für drei Proben (S1, J1 und J2) von  $\text{AgVP}_2\text{S}_6$  als Funktion der Temperatur. Bei S1 handelt es sich um einen Einkristall und bei J1 und J2 handelt es sich um orientierte Polykristalle.  $\kappa_a$  bzw.  $\kappa_b$  ist die Wärmeleitfähigkeit entlang bzw. senkrecht zu den Ketten. Man erkennt in  $\kappa_a$  (S1 und J1) eine leichte Schulter im Hochtemperaturbereich, die durch den magnonischen Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit zustande kommt. Die gestrichelten Kurven repräsentieren die phononische Wärmeleitfähigkeit. Das Inset zeigt eine kleine Hysterese von  $\kappa_a$  der Probe J1 bei hohen Temperaturen. Rechts: Die Energie-Diffusionskonstante  $D_E(T)$ , berechnet aus der Wärmeleitfähigkeit der Probe S1 (offene Kreise) und die Spin-Diffusionskonstante  $D_S(T)$  (volle Kreise) aus [70] als Funktion der Temperatur. Die qualitative und quantitative Ähnlichkeit ist ersichtlich. Im Inset ist die magnonische mittlere freie Weglänge  $l_m \equiv D_E/v_m$  als Funktion der Temperatur zu sehen. Beide Diagramme aus [69].

In der Abbildung 2.10 wird die Wärmeleitfähigkeit entlang unterschiedlichen kristallographischen Achsen für die Systeme  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  und  $\text{Ca}_9\text{La}_5\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  gezeigt. Das Tieftemperatur-Maximum von  $\kappa$  wurde als typische phononische Wärmeleitfähigkeit interpretiert. Man erkennt zusätzlich den anisotropen Verlauf und die großen Maxima der Wärmeleitfähigkeit im Hochtemperaturbereich. Durch eine detaillierte theoretische Analyse von Hess et al. wurde aus der Wärmeleitfähigkeit die magnonische mittlere freie Weglänge (einige Tausend Å) für beide Systeme bestimmt. Die experimentellen Daten wurden dann mit Hilfe eines Modells für magnonische Wärmeleitfähigkeit gefittet und dadurch angemessene Werte für die Spinlücken berechnet. Dies stützt die Interpretation, dass das Hochtemperatur-Maximum von  $\kappa$  einen magnonischen Ursprung hat. Vor kurzem haben Sologubenko et al. das erste Mal Wärmeleitfähigkeitsmessungen in einem Haldane-System<sup>10</sup> durchgeführt, nämlich in  $\text{AgVP}_2\text{S}_6$  [69].

Es wurde eine ähnliche, aber weniger ausgeprägte Anisotropie als in den zuletzt erwähnten Systemen beobachtet (siehe Abbildung 2.11). Aufgrund der Tatsache, dass zwischen den  $S = 1$ -Spinketten fast keine Wechselwirkung vorliegt, wurde die kleine Hochtemperatur-Schulter in  $\kappa$  entlang den Ketten auch der magnonischen Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_m$  zugewiesen. Die spinabhängige Energie-Diffusionskonstante  $D_E(T) = \kappa_m(T)/[C_s(T)a^2]$  ( $C_s$  ist die spezifische Wärme der magnetischen Anregungen und  $a$  der Abstand zwischen benachbarten Spins entlang den Ketten) wurde ferner aus den gemessenen Daten berechnet und

<sup>10</sup>Unter einem Haldane-System versteht man eine  $S = 1$ -Heisenberg-Antiferromagnetische Kette. Über Haldane-Systeme wird detaillierter im Kapitel 7 berichtet.

mit der Spin-Diffusionskonstante  $D_S(T) = \sigma_s / [\chi(T)a^2]$  ( $\sigma_s$  ist die Spinleitfähigkeit) [71] aus [70] verglichen. Der Vergleich zeigte, dass  $D_E$  und  $D_S$  sich sowohl qualitativ als auch quantitativ ähnlich sind (siehe Abbildung 2.11). Diese Tatsache bestätigt die Behauptung, dass die Hochtemperatur-Schulter in  $\kappa$  magnetischen Ursprungs ist.

### 2.3.4 Separation der Beiträge

Für die Separation der Beiträge unterschiedlichen Ursprungs zur Wärmeleitfähigkeit eines Systems existiert heute noch keine einheitliche Methode.

In Bezug auf die phononische Wärmeleitfähigkeit bietet das Modell von Callaway (siehe Gleichung 2.27) eine Möglichkeit für ihre Separation. Die experimentell gemessenen Wärmeleitfähigkeitsdaten werden mit diesem Modell im Tieftemperaturbereich gefittet und anschließend werden die gemessenen und gefitteten Daten im gesamten Temperaturbereich verglichen. Vorausgesetzt wird allerdings, dass im Tieftemperaturbereich die Wärmeleitfähigkeit des Systems ausschließlich aus dem phononischen Wärmetransport zustande kommt.

Die elektronische Wärmeleitfähigkeit kann durch die Anwendung des Wiedemann-Franz-Gesetzes (siehe Gleichung 2.34) aus der gesamten Wärmeleitfähigkeit eines elektronischen Systems separiert werden. Dafür ist die Bestimmung des elektrischen Widerstandes des Systems erforderlich. Die größten Schwierigkeiten bereitet aber die Bestimmung der effektiven Lorenz-Zahl  $L$ , die oft kleiner als der theoretische Wert  $L_0$  im Tieftemperaturbereich ist, besonders bei Systemen mit wenig Defektstellen. Das Wiedemann-Franz-Gesetz dient daher eher zur Bestimmung der elektronischen Wärmeleitfähigkeit im Hochtemperaturbereich. Eine weitere Möglichkeit zur Trennung der elektronischen Wärmeleitfähigkeit stellt der Righi-Leduc-Effekt dar. Der Righi-Leduc-Effekt ist das thermische Analogon zum Hall-Effekt. Durch das Anlegen eines Magnetfeldes senkrecht zum longitudinalen Wärmestrom erfahren die Elektronen eine Ablenkung durch die Lorentzkraft. Der dadurch entstehende Wärmestrom wird durch einen entsprechenden Wärmestrom aller Wärmeträger des Systems in der entgegengesetzten Richtung kompensiert. Daraus resultiert ein transversaler Temperaturgradient, der sowohl zum longitudinalen Temperaturgradienten als auch zur Magnetfeldrichtung senkrecht steht. Aus ihm lässt sich dann die elektronische Wärmeleitfähigkeit bestimmen [35, 72–74].

Bei der magnonischen Wärmeleitfähigkeit ist die Situation etwas komplizierter, da sie immer in Kombination mit phononischen und/oder elektronischen Beiträgen in der gesamten Wärmeleitfähigkeit eines Systems auftritt. Man kann dann versuchen die anderen Beiträge zu  $\kappa$  mit den zuvor beschriebenen Methoden zu bestimmen und die „übrige“ Wärmeleitfähigkeit als magnonisch zu interpretieren. Speziell bei Ferromagneten kann man durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes den magnonischen Anteil zu  $\kappa$  unterdrücken und dadurch seine Separation vereinfachen. Bei Antiferromagneten erreicht man durch das Dotieren des Systems mit unmagnetischen Atomen eine Unterbrechung der magnetischen Ketten und/oder Leitern und dadurch eine Unterdrückung der magnonischen Wärmeleitfähigkeit. Allerdings sollte man aber beachten, dass das Dotieren auch einen Einfluss auf die phononische Wärmeleitfähigkeit hat. Im Fall von niedrigdimensionalen Antiferromagneten stellt die Anisotropie des Systems in Bezug auf die Ausbreitungsrichtung der Spinketten und/oder Spinleitern eine ziemlich einfache Trennungsmethode dar, solange der Kristall in allen drei Raumrichtungen messbar ist und die anderen Beiträge zu  $\kappa$  nicht genauso anisotrop sind.



## Kapitel 3

# Eindimensionale Spinsysteme

Spinkettensysteme sind aufgrund ihrer geringen Dimension vermutlich vorzüglich geeignete Systeme für die Untersuchung von Quanteneffekten. Durch die Reduzierung der Dimension des magnetischen Systems nimmt die Bedeutung der Quanteneffekten zu. Als Resultat ergeben sich qualitative und quantitative Unterschiede der physikalischen Eigenschaften zwischen eindimensionalen und dreidimensionalen Systemen. Bei reinen eindimensionalen Spinsystemen existiert im Gegensatz zu den zwei- und dreidimensionalen Spinsystemen keine langreichweitige magnetische Ordnung bei einer endlichen Temperatur. Je kleiner der Spinwert ist, umso ausgeprägter sind die Quanteneffekte. Systeme mit  $S = 5/2$  zum Beispiel zeigen in vieler Hinsicht ein klassisches Verhalten. Die Reduzierung des Spins führt jedoch zu einer erheblichen Renormierung des Anregungsspektrums und zu qualitativen Differenzen zwischen Systemen mit unterschiedlichen Spinwerten. Ketten von antiferromagnetisch gekoppelten Spins mit  $S = 1/2$  beispielsweise haben einen Grundzustand ohne Spinlücke und zeigen einen algebraischen Zerfall der Spinkorrelationen. Antiferromagnetische Spinketten mit  $S = 1$  (Haldane-Systeme) dagegen besitzen einen Spinflüssigkeitsgrundzustand, der durch eine Spinlücke von den angeregten Zuständen getrennt ist und zeigen einen exponentiellen Zerfall der Spinkorrelationen.

Abgesehen vom Absolutwert ihres Spins  $S$  muss man die magnetischen Systeme auch bezüglich ihrer Spindimension  $\nu$ , d.h. bezüglich der Anzahl der Spinkomponenten, unterscheiden. Es ergeben sich drei verschiedene Modelle für die magnetischen Systeme, nämlich der Heisenberg-Typ ( $\nu = 3$ ), der XY-Typ ( $\nu = 2$ ) und der Ising-Typ ( $\nu = 1$ ). Wenn nur Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn (was oft der Fall ist) berücksichtigt werden, lautet der dazugehörige allgemeine Hamiltonoperator

$$H = \sum_i^N (J_x S_x^i S_x^{i+1} + J_y S_y^i S_y^{i+1} + J_z S_z^i S_z^{i+1}) - g\mu_B \mathbf{H} \sum_i^N \mathbf{S}_i, \quad (3.1)$$

wobei  $N$  die Anzahl der Spins einer Kette ist. Der zweite Summand betrachtet den Einfluss eines externen magnetischen Feldes  $\mathbf{H}$ . Positive (bzw. negative) Werte von  $J_\alpha$  entsprechen offensichtlich einer antiferromagnetischen (bzw. ferromagnetischen) Wechselwirkung zwischen benachbarten Spins. Aus dem allgemeinen Hamiltonoperator (Gleichung 3.1) erhält man die Hamiltonoperatoren für die drei oben genannten Modelle für die magnetischen Systeme folgendermaßen: Falls  $J_x = J_y = 0$  und  $J_z \neq 0$ , erhält man den Hamiltonoperator für das Ising-Modell. Der Hamiltonoperator für das XY-(auch bekannt als planares) Modell ergibt sich, wenn  $J_x = J_y \neq 0$  und  $J_z = 0$ . Das  $H$  für das Heisenberg-Modell schließlich resultiert aus  $J_x = J_y = J_z \neq 0$ .

Die Gleichung 3.1 kann erweitert werden durch die Einbeziehung von zusätzlichen Termen, die die Einzelionenanisotropie ( $D \sum_i (S_z^i)^2$ ), Wechselwirkungen mit mehreren Nachbarn oder Frustrationseffekten berücksichtigen. Dadurch ergeben sich viele unterschiedliche Grundzustände. Dasselbe passiert auch, wenn man gemischte Spinsystemen oder verschiedene Kombinationen von Spinketten wie Spinleitern oder Zig-Zag-Spinketten betrachtet. Die Einführung einer Spin-Gitter-Wechselwirkung kann zur Entstehung neuer Phasen führen, wie z.B. das Auftreten von Spin-Peierls-Phasenübergängen. Experimentelle Daten sind heutzutage für folgende Typen von Materialien verfügbar: Für die isotropen antiferromagnetischen  $S = 1/2$ - und  $S = 1$ -Heisenberg-Spinketten, für die fast isotropen antiferromagnetischen  $S = 5/2$ -Heisenberg-Spinketten mit schwacher planarer Anisotropie und für die fast isotropen ferromagnetischen  $S = 1/2$ - und  $S = 1$ -Heisenberg-Spinketten mit schwacher planarer Anisotropie [75].

Aufgrund der Tatsache, dass die meisten im Rahmen dieser Doktorarbeit untersuchten Systeme antiferromagnetische  $S = 1/2$ -Heisenberg-Spinketten sind, wird im Folgenden eine kurze Beschreibung ihres Anregungsspektrums gegeben.

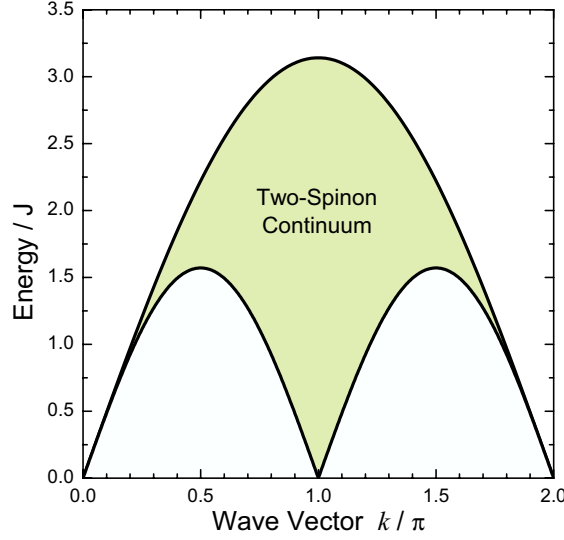
Exakte Lösungen des Grundzustandes dieses Modell-Systems werden durch die Methode des Bethe-Ansatzes berechnet [76]. Obwohl keine langreichweitige antiferromagnetische Ordnung für dieses System existiert, zerfallen die Spin-Spin-Korrelationen nur langsam als Funktion des Abstandes  $r$  zwischen den Spins, nämlich proportional zu  $1/r$ . Die elementaren Anregungen einer antiferromagnetischen  $S = 1/2$ -Heisenberg-Spinkette sind ungebundene  $S = 1/2$ -Anregungen, die so genannten Spinonen [5]. Die Dispersionsrelation der Spinonen ist lückenlos und gleich

$$\epsilon(k) = \frac{J\pi}{2} \sin(ka), \quad (3.2)$$

wobei  $\epsilon$  die Energie der Spinonen ist. Die möglichen Werte für den Wellenvektor  $k$  sind eingeschränkt in der Hälfte der Brillouin-Zone, d.h.  $0 \leq k \leq \pi/a$ . Aufgrund der Tatsache, dass die Spinonen nur paarweise entstehen können, bildet sich im Anregungsspektrum ein Kontinuum aus zwei Spinon-Zuständen mit dem Wellenvektor  $q = k_1 + k_2$  und die Energie  $\epsilon(q) = \epsilon(k_1) + \epsilon(k_2)$ , wobei  $k_1$  und  $k_2$  die Wellenvektoren der beiden Spinonen sind (siehe Abbildung 3.1). Thermodynamische Größen, wie die spezifische Wärme oder die magnetische Suszeptibilität wurden mit Hilfe der Lösung des Bethe-Ansatzes berechnet [77, 78]. Die spezifische Wärme ist proportional zur Temperatur  $T$  bei tiefen Temperaturen ( $T \ll J$ ) und nimmt mit  $1/T^2$  bei hohen Temperaturen ( $T \gg J$ ) ab.

Durch die Einführung einer planaren Anisotropie durch  $J_x = J_y \equiv J$  und  $-J < J_z \leq J$  in Gleichung 3.1 bleibt das magnetische Anregungsspektrum dieses XXZ-Modell-Systems lückenlos. Antiferromagnetische Spinketten mit einer Ising-Anisotropie ( $J_z > J$ ) dagegen, besitzen eine Spinlücke im magnetischen Anregungsspektrum. Es existieren viele andere Gründe für die Entstehung einer Spinlücke in antiferromagnetischen Spinketten. Von diesen kann man exemplarisch die folgenden erwähnen: die magnetoelastische Wechselwirkung in Spin-Peierls-Systemen, die geometrische Anordnung der Spinketten in Spinleiter-Systemen mit gerader Anzahl von Beinen, die Ladungsordnung in viertelgefüllten Spinleitern und die Dimerisierung aufgrund der Ordnung von Löchern, die in den Spinketten dotiert werden. Bei  $S = 1/2$ -Systemen, die eine Spinlücke besitzen, sind die magnetischen Anregungen entweder gebundene Paare von Spinonen oder  $S = 1$ -Magnonen.





**Abbildung 3.1:** Das Zwei-Spinon-Kontinuum, illustriert als grüne Fläche. Die Einheit der Wellenvektoren ist  $\pi/a$ , wobei  $a$  die Gitterkonstante ist.  $a$  wurde wie üblich gleich eins gesetzt. Aus [79].

### 3.1 Theoretische Aspekte des Energietransports in eindimensionalen Spinsystemen

Aufgrund des verstärkten Einflusses der Quantenfluktuationen erwartet man in eindimensionalen Spinketten-Systemen keine langreichweitige Ordnung, selbst nicht bei  $T = 0$  K. Frühere theoretische Berechnungen ergaben, dass bei einer bestimmten Klasse von eindimensionalen Spinsystemen die Energie-Ausbreitung ballistisch erfolgt. Die Art des Energietransports ist qualitativ verschieden für unterschiedliche Anisotropien der Spin-Spin-Wechselwirkungen.

Huber et al. [13,14] berechneten das zweite und vierte Moment der Fourier-Transformierten der Energiedichte-Korrelationsfunktionen und zeigten, dass für alle Wellenvektoren  $k$  sowohl für XY- als auch für Heisenberg- $S = 1/2$ -Spinketten keine Energiediffusion existiert. Für  $S > 1/2$  dominiert jedoch zumindest für kleine Wellenvektoren der diffusive Energietransport. Dieselben Autoren haben die Energie-Diffusionskonstante  $D_E$  auch berechnet. Die Gleichung 2.46 ist für große Werte von  $S$  bei hohen Temperaturen gültig. Für  $S = 1/2$  dagegen divergiert  $D_E$ . Dieses Ergebnis wurde bestätigt durch andere Gruppen, die unterschiedliche theoretische Methoden benutzt haben [15, 16]. Es wurde auch gezeigt, dass der Energietransport in der  $S = 1/2$ -XY-Spinkette in der Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes ballistisch bleibt [15]. In der isotropen  $S = 1/2$ -Spinkette dagegen erwartet man, ebenfalls in der Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes, einen diffusiven Energietransport [16]. Wenn die Wechselwirkungen zwischen übernächsten Nachbarn in der  $S = 1/2$ -XY-Spinkette jedoch nicht vernachlässigbar klein sind, wird ein diffusiver Spin-Energietransport wiederhergestellt [16].

Lurie et al. haben Computer-Simulationen des Energietransports in antiferromagnetischen und ferromagnetischen eindimensionalen Heisenberg-Spinketten durchgeführt [80]. Die Autoren berechneten sowohl die Energie-Diffusionskonstante  $D_E$  als auch die Spin-Diffusionskonstante  $D_S$  bei hohen Temperaturen.

Auf einen nicht diffusiven Energietransport weist auch die Analyse der dynamischen Korrelationsfunktionen der Spin- und Energiedichten des eindimensionalen  $S = 1/2$ -Ising-Modells hin [81]. Dieses Resultat bezieht sich auf die Tatsache, dass die Energiedichte eine Konstante der Bewegung für das betrachtete Modell ist. Man kann das  $S = 1/2$ -Spinketten-System als ein System von nicht wechselwirkenden Quasiteilchen betrachten. Die fehlenden Wechselwirkungen zwischen den Quasiteilchen implizieren eine unendliche mittlere freie Weglänge und folglich eine Abwesenheit von diffusiven Prozessen.

Die Transporteigenschaften von diversen niedrigdimensionalen Quantensystemen wurden vor kurzem unter Berücksichtigung ihrer Integrabilität untersucht [27, 82–86]. Integrable Systeme sind durch eine makroskopische Anzahl von Erhaltungssätzen gekennzeichnet. Einer davon bezieht sich auf die Erhaltung des Energiestromes. Bei Abwesenheit von äußeren Störungen erwartet man folglich eine unendliche Wärmeleitfähigkeit [84]. Für viele wichtige Modelle von eindimensionalen Spinsystemen, wie z.B. für das antiferromagnetische Heisenberg-Modell mit Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn, wurde gezeigt, dass sie integrabel sind. Die Vorhersage eines ballistischen Energietransports in solchen idealisierten Systemen scheint unangefochten zu sein [84, 86]. Für reale und experimentell zugängliche Spinketten-Systeme jedoch ist der Einfluss der äußeren Störungen nicht vernachlässigbar. Das kann zu Abweichungen von der Integrabilität führen. Solche Störungen werden durch Verunreinigungen, Phononen, dreidimensionale Kopplung oder Wechselwirkung zwischen übernächsten Nachbarn verursacht. Der Einfluss der Phononen ist besonders wichtig, da für die Beobachtung einer magnetischen Wärmeleitfähigkeit eine geringe Spin-Phonon-Wechselwirkung nötig ist.

Klümper und Sakai [17] und Alvarez und Gros [19] betrachteten die Wärmeleitfähigkeit eines integrablen Systems als

$$\kappa = \kappa^{(\text{th})} \tau, \quad (3.3)$$

wobei  $\kappa^{(\text{th})}$  ein endliches thermisches Drude-Gewicht darstellt. Die Relaxationszeit  $\tau$  hängt von extrinsischen Störungen ab. Klümper und Sakai [17] berechneten die Temperaturabhängigkeit von  $\tilde{\kappa} \equiv \pi \kappa^{(\text{th})}$  für das XXZ-Modell. Es wurde vorausgesagt, dass  $\tilde{\kappa} \propto T$  falls  $T \ll J$  und  $\tilde{\kappa} \propto 1/T^2$  falls  $T \gg J$ . Ein Maximum von  $\tilde{\kappa}$  wird dann bei ungefähr der Hälfte der Temperatur, bei der das Maximum der spezifischen Wärme auftaucht, erwartet. Dieselben Ergebnisse erhielten auch Alvarez und Gros [19] für die isotrope Heisenberg-Spinkette. Sie berechneten zusätzlich  $\kappa^{(\text{th})}(T)$  für zwei Modelle, die eine Spinlücke im Anregungsspektrum besitzen. Diese Modelle waren die isotrope Heisenberg-Spinkette mit dimerisierter (bzw. homogener) Wechselwirkung zwischen nächsten (bzw. übernächsten) Nachbarn und die zweibeinige Heisenberg-Spinleiter. Diese Berechnungen ergaben auch ein Maximum für  $\tilde{\kappa}(T)$  bei einer Temperatur, die kleiner ist als die Temperatur bei der das Maximum der spezifischen Wärme erscheint. Bei höheren Temperaturen war dann  $\kappa^{(\text{th})}(T)$  proportional zu  $1/T^2$ .

Saito und Miyashita untersuchten den Einfluss der Spinlücke auf die Wärmeleitfähigkeit eines eindimensionalen Spinsystems [21]. Die Spinlücke entstand durch eine Abwechselung der Bindungen in der Heisenberg-Spinkette, so dass unterschiedliche  $J$  zwischen benachbarten Seiten zustande kommen. Die Autoren fanden im Fall einer verschwindenden Spinlücke ein Maximum in  $\kappa(T)$ , das mit den Resultaten von Klümper und Sakai gut übereinstimmt [17]. Es wurde entdeckt, dass das Öffnen der Spinlücke zu einer Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit führte. Zusätzlich wurde eine Verschiebung sowohl des Maximums von  $\kappa(T)$  als auch des Maximums der spezifischen Wärme zu höheren Temperaturen beobachtet. Aus dieser Beobachtung folgerten die Autoren, dass die Abwechselung der Bindungen

einen kleinen Einfluss auf die mittlere freie Weglänge der magnetischen Anregungen haben muss.

Die Wärmeleitfähigkeit der Spinketten war auch sehr interessant für die Theoretiker, da sie die Möglichkeit, nicht lineare Anregungen (Solitonen) zu untersuchen, gab [87]. Die Bewegung der Solitonen bleibt im Allgemeinen unbeeinflusst von den Wechselwirkungen mit anderen Quasiteilchen (einschließlich anderer Solitonen). Man erwartet deshalb einen robusten Energietransport durch die Solitonen. Wysin und Kumar [8] entwickelten eine Theorie für die Wärmeleitfähigkeit eines eindimensionalen klassischen Ferromagneten in Anwesenheit eines externen magnetischen Feldes. Sie betrachteten für den Wärmetransport ein ideales aus Magnonen und Solitonen bestehendes Gas und sagten ein Maximum der Wärmeleitfähigkeit als Funktion des Magnetfeldes voraus, das größer wird mit  $T^2$  und sich zu höheren Magnetfeldern verschiebt. Obwohl die Autoren das Soliton-System klassisch behandelten, diskutierten sie auch mögliche Einflüsse durch Quanteneffekte.



# Kapitel 4

## Experimentelles

Alle thermischen Transportmessungen, die in dieser Doktorarbeit vorgestellt werden, sind mit Messstäben [35] durchgeführt worden, die speziell für Transportmessungen im Vakuum aufgebaut wurden. Die Stäbe (Abbildung 4.2) ermöglichen neben der Messung der Wärmeleitfähigkeit die Untersuchung der Thermokraft, des Righi-Leduc-Effektes, des Nernst-Effektes sowie des elektrischen Widerstandes und des Hall-Effekts im Temperaturbereich von ca. 2 bis 300 K und in Magnetfeldern bis 17 T. Alle Messungen der Wärmeleitfähigkeit wurden in Magnetkryostaten [88] unseres Instituts durchgeführt.

### 4.1 Messaufbau

Der hier vorgestellte Messaufbau (Abbildung 4.1) dient zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$ . Der Wärmestrom fließt in der  $xy$  - Ebene des Kristalls und das Magnetfeld liegt senkrecht dazu. Die Proben waren quaderförmig mit Abmessungen, die bezüglich der Länge zwischen 5.5 und 0.9 mm, bezüglich der Breite zwischen 1.7 und 0.6 mm und bezüglich der Dicke zwischen 1.3 und 0.2 mm variierten. Der Probenhalter befindet sich am unteren Ende des Messstabes und dient als Wärmereservoir mit der Temperatur  $T_0$ . Die Probe wird mit der unteren Stirnfläche auf den Probenhalter geklebt. Auf das obere Ende der Probe wird ein kleiner Heizer geklebt, der die zugeführte Leistung  $P = U_{\text{Heiz}} I$  in Wärme umwandelt. Während der Messung der Wärmeleitfähigkeit sollte kein elektrischer Strom entlang der Probe fließen (siehe Kapitel 2). Um das zu erzielen, wurde zwischen Heizer und Probe ein Stück Zigaretten-Blättchen angebracht, so dass die beiden elektrisch isoliert voneinander sind. Die Probe befindet sich im Vakuum ( $p < 10^{-4}$  mbar) und ist thermisch nur an den Probenhalter gekoppelt. Die durch den Heizer erzeugte Leistung  $P$  bewirkt einen Wärmestrom  $\vec{j}_h = \frac{P}{A}$  durch die Probe ( $A$  ist der Querschnitt der Probe senkrecht zum Wärmestrom). Die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen zwei Punkten der Probe mit dem Abstand  $l$  wird mit einem geeichten Thermoelement durch die entstehende Thermospannung  $\Delta U = -S\Delta T$  gemessen, wobei  $S$  die Thermokraft des Thermoelements bezeichnet. Die Wärmeleitfähigkeit wird dann bestimmt durch:

$$\kappa = \frac{U_{\text{Heiz}} I l S}{A \Delta U}. \quad (4.1)$$

Es wurden AuFe/Chromel-Thermoelemente verwendet, die für verschiedene Magnetfelder bis 17 T und für Temperaturen von 2.7 bis 304 K geeicht wurden [89]. Der eine Draht des Thermoelements bestand aus Chromel und der andere aus einer Gold-Eisen-Legierung mit

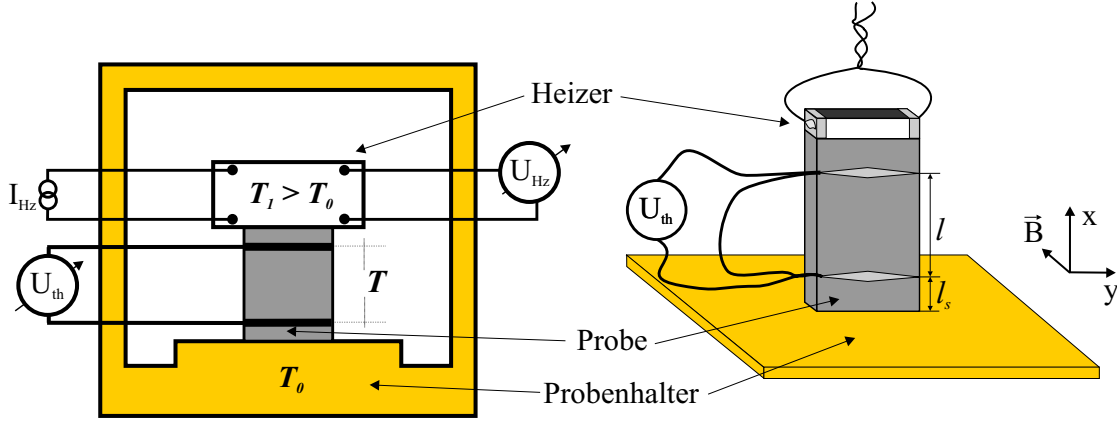


Abbildung 4.1: Schematisch dargestellter Aufbau für Messungen der Wärmeleitfähigkeit.

0.07 % Eisen. Als Probenheizer wurden kleine Standard-SMD-Widerstände<sup>1</sup> verwendet. Diese waren quaderförmig und wurden in drei unterschiedlichen Ausführungen benutzt. Die Kontaktierflächen betrugen ca. 0.5, 1.2 und 4.3 mm<sup>2</sup>. Die Heizerwiderstände variierten zwischen 0.5 und 2 k $\Omega$  bei  $T \simeq 300$  K. Die Heizerzuleitungen zum Probenstisch wurden aus schwach thermisch leitenden Manganindraht (Durchmesser 70  $\mu\text{m}$ ) angefertigt, so dass ein thermischer Kurzschluss durch die Heizerzuleitungen vermieden wird.

## 4.2 Ablauf der Messung

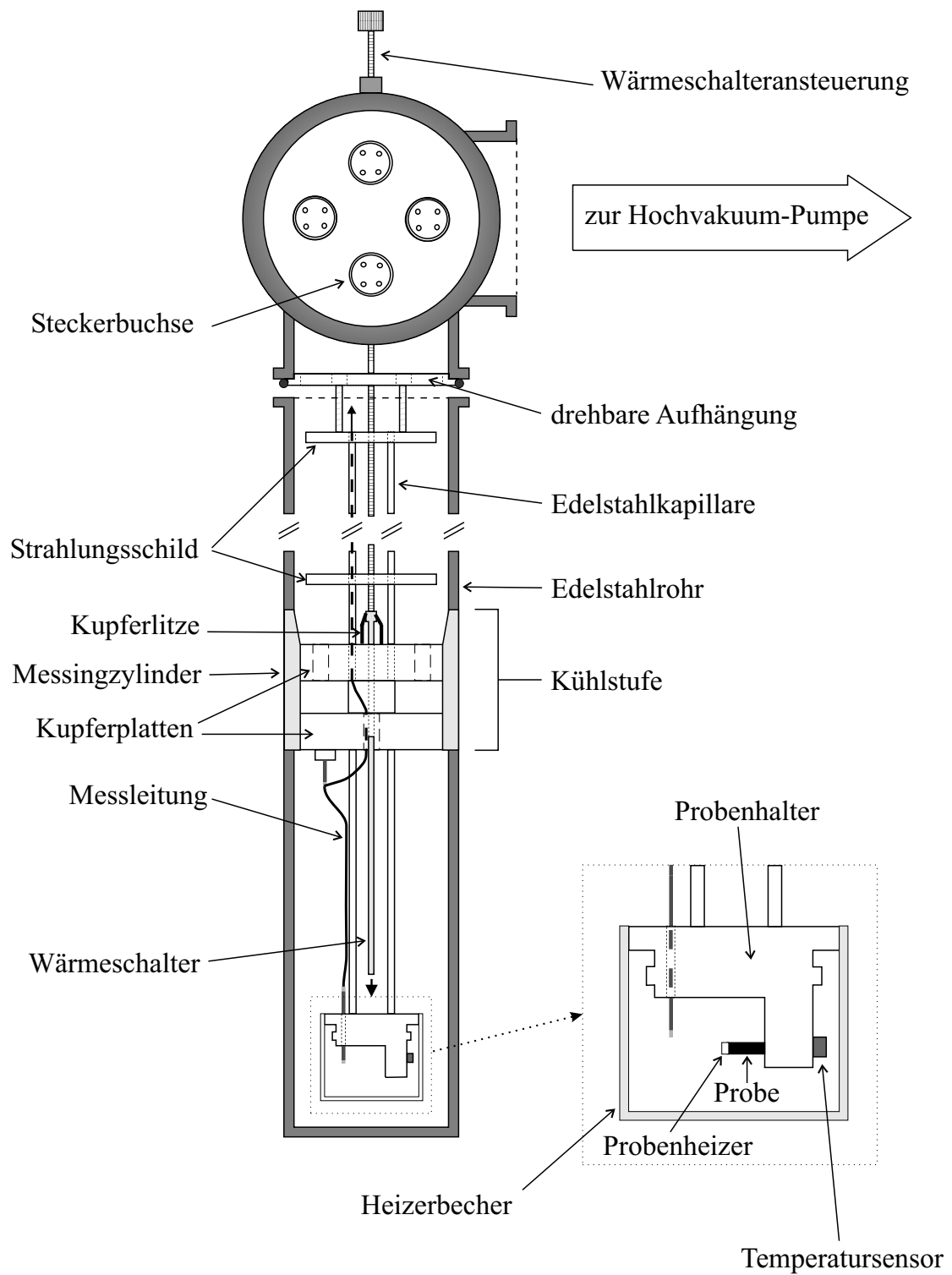
Der Messstab, in dem sich die kontaktierte Probe befindet, wird außerhalb des Kryostaten evakuiert ( $p < 10^{-4}$  mbar) und anschließend langsam in den Kryostaten eingeführt ohne den Evakuierungsvorgang zu unterbrechen. Das hohe Vakuum im Stabinneren ist notwendig, damit gewährleistet ist, dass die gesamte Probenheizerleistung  $P$  durch die Probe fließt und nicht über die Wärmeleitung des Gases abgeführt wird. Die erste Messung (300 K - 6 K) wird schon während des Einführens des Stabes in den Kryostaten durchgeführt. Die Messungen werden von einem Messrechner (verwendet wurde das *KSR*-Programm [90]) protokolliert. Das *KSR*-Programm liest und speichert  $T_0$ ,  $U$ ,  $U_{\text{Heiz}}$ ,  $t$  kontinuierlich und berechnet aus den gemessenen Daten und den Geometrieangaben der Probe die Wärmeleitfähigkeit (siehe Gleichung 4.1). Gleichzeitig steuert das *KSR*-Programm den Temperaturkontroller, die Konstantstromquelle und den Magneten des Kryostaten (Abbildung 4.3).

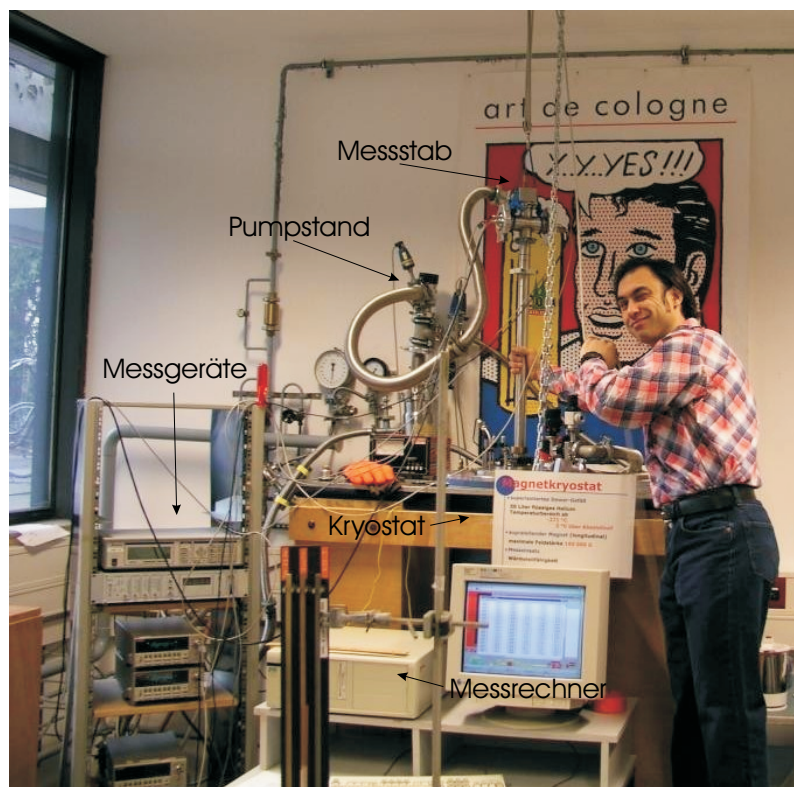
Durch den Temperaturkontroller<sup>2</sup> erfolgt die Temperaturstabilisierung bei den Temperaturen, bei denen man die Wärmeleitfähigkeit der Probe bestimmen möchte. Dies geschieht über einen *Cernox*-Temperatursensor<sup>3</sup>, der unter dem Probenhaltertisch befestigt ist (siehe Abbildung 4.2). Die Temperaturdifferenz zwischen aufeinanderfolgenden Messpunkten in den jeweiligen Temperaturbereichen war konstant. Sie variierte zwischen 0.25 K und 2 K, je nach erwünschter Genauigkeit des zu messenden Temperaturbereichs. Die Temperatur der Probe wurde vom *KSR*-Programm nach der folgenden Formel berechnet auf

<sup>1</sup>SMD steht für Surface Mounted Device.

<sup>2</sup>Lakeshore 340 oder Neocera LTC-21.

<sup>3</sup>CX-1050-BC, Lakeshore.

**Abbildung 4.2:** Schematische Darstellung des Messstabs.



**Abbildung 4.3:** Der Messstab wird in den Kryostat eingeführt. Man erkennt deutlich den Messstab, der über einen Wellschlauch mit dem Pumpstand verbunden ist und dadurch ständig evakuiert wird. Der Pumpstand besteht aus einer Vorpumpe und aus einer Turbomolekularpumpe (im Bild an der Wand zu erkennen).

$$T = T_0 + \left(\frac{l}{2} + l_s\right) \nabla T, \quad (4.2)$$

wobei  $l_s$  der Abstand des untersten Thermoelement-Kontaktes zum Probenhalter ist (siehe Abbildung 4.1).  $T$  ist dann die Temperatur der Probe in der Mitte der beiden Thermoelement-Kontakte, unter der Voraussetzung, dass  $\nabla T$  konstant über die gesamte Probenlänge ist. Die Thermospannung  $U$ , die über die Thermoelementenden abfällt, wird durch ein Nanovoltmeter<sup>4</sup> gemessen und lag in der Größenordnung von  $10^{-6}$  V. Da die Untergrundspannungen, d.h. Thermospannungen, die auf den Zuleitungen entstehen, in derselben Größenordnung liegen wie das Messsignal und sehr stark temperaturabhängig sind, nimmt man für jeden Messpunkt zusätzlich das Messsignal mit ausgeschaltetem Probenheizer auf. Dadurch berechnet man die Thermospannung mittels:

$$\Delta U = U^{\text{an}} - U^{\text{aus}}, \quad (4.3)$$

wobei  $U^{\text{an}}$  bzw.  $U^{\text{aus}}$  das Messsignal bei an- bzw. ausgeschaltetem Probenheizer bezeichnet. Die durch  $\Delta U$  ermittelte Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen den beiden Thermoelementenden betrug dann typischerweise ca. 0.1 K.

<sup>4</sup>Keithley 2182.



Der Probenheizer wurde von einer Konstantstromquelle<sup>5</sup> gespeist und die an ihm abfallende Spannung mit einem Multimeter<sup>6</sup> gemessen. Typische Probenheizerleistungen liegen in der Größenordnung von  $10^{-3}$  W.

### 4.3 Die Kontaktierung

Im Folgenden soll auf das Kontaktieren einer Probe eingegangen werden, da die Qualität einer Messung wesentlich von der Qualität der Kontakte abhängt. Dies bezieht sich nicht nur auf die Thermoelemente, sondern auch auf den thermischen Kontakt der Probe zum Probenhalter und zum Probenheizer.

Zunächst wurden alle Kontakte mit *GE-Kitt*<sup>7</sup> realisiert (Abbildung 4.4 *links*). *GE-Kitt* ist ein amorphes Material, das elektrisch isolierend ist und sich als Kleber bei tiefen Temperaturen bewährt hat. Man kann *GE-Kitt* mit Methanol oder Ethanol verdünnen und dadurch beliebig dünn auftragen. Die Stärke des Klebers ist von großer Bedeutung, weil das ständige Abkühlen und Aufwärmen der Probe (man muss mehrere Temperaturgänge mit derselben Kontaktierung messen) die Kontakte sehr beansprucht. Dabei sind aber folgende Probleme aufgetreten:

1. Das *GE-Kitt* hat sich in der Praxis nicht so elektrisch isolierend erwiesen wie man dachte.
2. Die Belastung der Kontakte durch die diversen Temperaturgänge, die für eine aussagekräftige Messung erforderlich waren, variierte sehr stark.
3. Der zeitliche Aufwand der Kontaktierung betrug 3-5 Tage, abhängig von der Geometrie und der Leitfähigkeit der Probe.

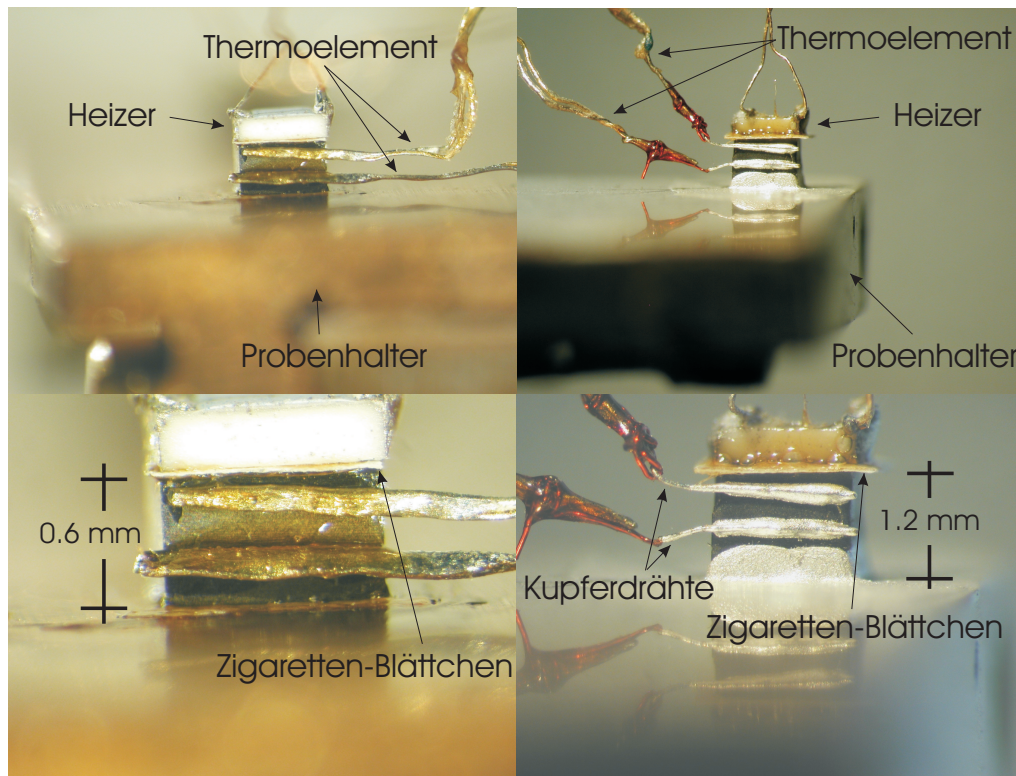
Die elektrische Isolierung der Kontakte zwischen Heizer und Probe sowie zwischen Thermoelement und Probe war erforderlich um eine korrekte Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der Probe zu gewährleisten. Allein der Kleber *GE-Kitt* konnte diese Aufgabe nicht erfüllen(1.). Bezüglich des Kontaktes zwischen Heizer und Probe wurde das Problem durch das Anbringen eines Stückes Zigaretten-Blättchen zwischen Heizer und Probe gelöst. Beim Kontakt zwischen Thermoelement und Probe war die Lösung nicht so einfach. Die elektrische Isolierung wurde hier durch die Auftragung von Delta Bond 152 („blauer Kleber“) oder handelsüblichem Nagellack auf die Thermoelementspitzen erreicht. Die Nachteile dabei waren erstens die lange Trockenzeit (vor allem des „blauen Klebers“), zweitens die schwierige Entfernung des Klebers nach Beendigung der Messung und drittens die durch die Auftragung des Klebers hervorgerufene Vergrößerung der Thermoelementkontakte bis zu 0.2 mm, was wiederum zu einer Begrenzung der minimalen Länge der zu messenden Proben führte. Das größte Problem während der Wärmeleitfähigkeitsmessungen war vor allem die Belastbarkeit der *GE-Kitt* Kontakte zwischen Thermoelement und Probe und zwischen Probe und Probenhalter über die vielzähligen Temperaturgänge hinweg (2.). Die experimentelle Erfahrung unserer Gruppe hat gezeigt, dass bei einer Messung von 5 bis 300 K bei den hier untersuchten Proben zumeist nur zwei durchgehende Gänge über den gesamten Temperaturbereich hinweg mit derselben Kontaktierung möglich sind. Deshalb wurde

---

<sup>5</sup>Keithley 2400 oder Knick 152.

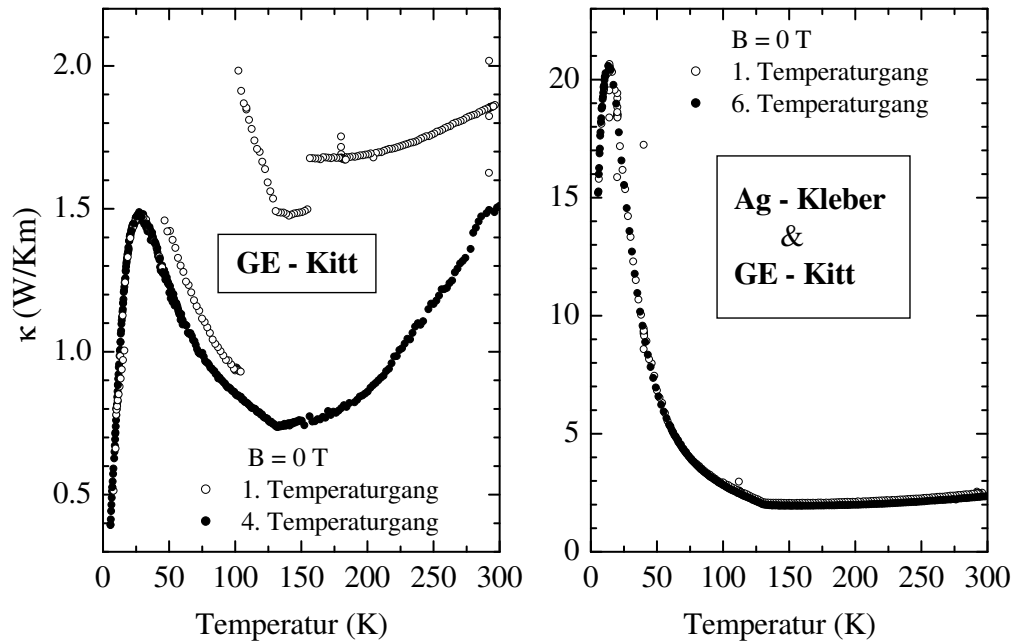
<sup>6</sup>Keithley 2000.

<sup>7</sup>IMI 7031 (ehemals als *GE 7031* bezeichnet) Insulating Varnish.



**Abbildung 4.4:** Kontaktierte Proben für Messungen der Wärmeleitfähigkeit. *Links:* Es handelt sich um die Kontaktierung an  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  für die Wärmeleitfähigkeitsmessung entlang der c-Richtung (senkrecht zu den Spinketten). Alle Kontakte wurden mit *GE-Kitt* realisiert. Die Messung ist leider aufgrund der „schlechten“ Kontakte misslungen. *Rechts:* Es handelt sich um die Kontaktierung an  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  für die Wärmeleitfähigkeitsmessung entlang der c-Richtung (senkrecht zu den Spinketten). Die Thermoelementkontakte und der Kontakt der Probe mit dem Probenhalter wurden mit Silberleitkleber realisiert. Der Heizer wurde, wie üblich, nur mit *GE-Kitt* und einem Stück Zigaretten-Blättchen aufgeklebt. Diese Kontaktierung lieferte eine aussagekräftige Messung.

versucht die Belastung der Kontakte wegen ihrer thermischen Ausdehnung durch „kurze“ Temperaturgänge (bis maximal 60 K) klein zu halten. Die Kontakte bekamen aber in den meisten Fällen Risse und wurden dadurch instabil. Das hatte zur Folge, dass durch die jeweilige Lage der Thermoelementkontakte die Thermospannung und dadurch auch die Wärmeleitfähigkeit Sprünge in schmalen Temperaturbereichen zeigte (Abbildung 4.5 *links*). Bezüglich des Kontaktes zwischen Probe und Probenhalter lag das Problem dann bei der Wärmeabfuhr. Ein „schlechter“ Kontakt leitet die Wärme aus der Probe schlecht an den Probenhalter. Das führt zum Aufheizen der Probe und folglich zur Verfälschung der Probentemperatur. Es wurde versucht, die Wärmeabfuhrfläche und die Stabilität der Probe anhand kleiner Kupferwinkel zu vergrößern. Diese Winkel wurden seitlich auf die Probe und auf den Probenhalter geklebt. Die Länge der Seite des Kupferwinkels, der auf die Probe geklebt wurde, betrug 1 - 2 mm. Die Ergebnisse waren besser, wie man durch das Anbringen eines zusätzlichen Thermoelements, das den Temperaturunterschied zwischen der Mitte der Probe und dem Probenhalter bestimmte, festgestellt hatte. Das Problem bei dieser Kontaktierweise war aber die Begrenzung der minimalen Länge der Probe auf



**Abbildung 4.5:** Wärmeleitfähigkeit von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  entlang der ac-Ebene (senkrecht zu den Spinketten) als Funktion der Temperatur. Beide Messungen wurden an derselben Probe durchgeführt. *Links:* Alle Kontakte wurden mit *GE-Kitt* realisiert. Man erkennt die Sprünge in der Wärmeleitfähigkeit aufgrund der Veränderung der Kontakte während der ersten Messung. Der erste und letzte Temperaturlauf variieren deutlich. Diese Kontaktierung ist ersichtlich misslungen. *Rechts:* Die Thermoelementkontakte und der Kontakt der Probe mit dem Probenhalter wurden mit Silberleitkleber realisiert. Man erkennt die sehr gute Übereinstimmung der beiden Nullfeldmessungen. Die Wärmeleitfähigkeitswerte sind um mehr als eine Größenordnung größer im Tieftemperaturbereich als im linken Diagramm, obwohl es sich in beiden Messungen um dieselbe Probe handelt.

ca. 5 mm durch die Winkelabmessungen. Die Fehlerquellen für das „Versagen“ des Klebers könnten in der Mischung des Klebers oder in den Kontaktoberflächen der Proben liegen. Der Versuch einen systematischen Fehler durch Wiederholung der jeweiligen Messung mit anderen Klebermischungen oder nach Schleifen der Kontaktoberfläche der Probe zu finden ist leider misslungen.

Der Kleber *GE-Kitt* war eigentlich hinreichend stabil, sofern er nicht direkt mechanisch stärker belastet wurde. Um diese Stabilität zu erreichen brauchte er aber eine gewisse Zeit zum Trocknen, die je nach Kontakt zwischen 3 und 8 Stunden variierte. Diese Zeit dehnte die Kontaktierdauer einer Probe zum größten Teil bis auf ca. 5 Tage (3.) aus. Andere Faktoren, die die Kontaktierdauer stark beeinflussten, waren die Probenabmessungen, die Positionierung des Heizers und vor allem der Thermoelementspitzen auf der Probe sowie die elektrische Leitfähigkeit der Probe. Je kleiner eine Probe war, um so schwieriger und dadurch zeitaufwändiger waren die verschiedenen Kontakte mit *GE-Kitt* zu realisieren, da nicht hinreichend Platz dafür vorhanden war. Die Thermoelementspitzen sollten des Weiteren möglichst senkrecht zum Wärmestrom positioniert sein<sup>8</sup> und anschließend geklebt

<sup>8</sup>Die Positionierung des Thermoelements und manchmal auch des Heizers erfolgte mit Hilfe von Positi-

werden. Aufgrund der Tatsache, dass der AuFe - Draht des Thermoelements keine stärkere Belastung aushielt, war das nicht immer einfach. Bei Proben mit metallischer Leitfähigkeit musste die elektrische Isolierung der Thermoelementspitzen sehr sorgfältig vorgenommen werden. Dies hatte meistens einen ganzen Tag in Anspruch genommen.

Der einzige Kontakt, der durch die Anwendung des Klebers *GE-Kitt* nicht beeinflusst wurde, war der Kontakt zwischen Heizer und Probe. Der Grund dafür lag wahrscheinlich darin, dass der Heizer eine viel größere Kontaktfläche besaß, so dass man ihn durch die Anwendung mechanischer Spannung viel besser fixieren konnte als die Thermoelementspitzen. Der Heizer wurde in den meisten Fällen, nachdem er auf die obere Stirnfläche der Probe geklebt wurde zusätzlich noch ca. 1 Stunde mit einem Zahnstocher oder einem dicken Kupferdraht (Durchmesser 0.5 mm) angeedrückt.

Die Probleme beim Umgang mit dem Klebstoff *GE-Kitt*, die oben aufgelistet wurden, haben mich veranlasst eine andere Kontaktierungsmethode zu verwenden, in der der *GE-Kitt* in Bezug auf den Erfolg der Messung eine nicht so wichtige Rolle spielt. Bei fast allen während dieser Doktorarbeit durchgeführten Messungen wurde diese neue Kontaktierungsmethode angewandt (Abbildung 4.4 *rechts*).

Bei dieser Methode wurden neben *GE-Kitt* zwei andere Kleber benutzt, die hauptsächlich für Messungen des elektrischen Widerstandes angewendet werden. Es handelt sich in beiden Fällen um Silberleitkleber. Beide Kleber leiten sowohl die Wärme als auch den elektrischen Strom sehr gut, sind sehr leicht zu verarbeiten und liefern wesentlich stabilere Kontakte als *GE-Kitt*. Der erste ist ein Zweikomponentensilberleitkleber<sup>9</sup>. Die beiden Komponenten sollten in einem Verhältnis von 1:1 gemischt werden. Der Kontakt sollte allerdings für einige Minuten auf mindestens 150 °C erhitzt werden um stabil zu werden. Dieser Kleber wurde benutzt um die Thermoelementkontakte zu realisieren. Um die elektrische Isolierung zwischen Thermoelement und Probe zu gewährleisten wurden zwei kleine Kupferdrähte (Länge ca. 2 mm, Durchmesser 50 µm) benutzt. Die Drähte wurden nur an einem Ende abisoliert und anschließend mit diesem Ende mit Zweikomponentenkleber auf der Probe angebracht. Die freien Enden, die nicht abisoliert waren, wurden dann um die Thermoelementspitzen fest gewickelt und zuletzt auch noch mit *GE-Kitt* benetzt. Dadurch wurde die elektrische Isolierung des Thermoelements von der Probe erzielt. Der zweite Kleber, auch als „Silberleitlack“<sup>10</sup> bezeichnet, wird fertig gemischt geliefert und trocknet sehr schnell ohne Erhitzung an der Luft aus. Mit diesem Kleber wurde die Probe auf dem Probenhalter geklebt. Dadurch wurde allerdings die Probe mit dem Probenhalter elektrisch kurzgeschlossen. Die Tatsache aber, dass sowohl das Thermoelement als auch der Heizer<sup>11</sup> von der Probe elektrisch isoliert waren, machte auch die Verbindung zwischen Probe und Probenhalter stromlos.

Der Hauptvorteil dieser Kontaktierungsmethode war die „Immunität“ der Kontakte gegenüber den diversen Temperaturgängen. Man brauchte nicht mehr nur kleine Temperaturgänge zu messen, um die Kontakte zu schonen. Es war jetzt sogar möglich, den Kryostaten zu wechseln ohne die Kontaktierung erneuern zu müssen (Abbildung 4.5 *rechts*). Speziell in Bezug auf die Thermoelementkontakte hat die neue Methode dazu beigetragen, dass die Geometrieunsicherheit der Messung aufgrund der viel besser definierten und kleineren

onierungstischen der Firma LINOS Photonics GmbH & Co. KG. Diese Tische besitzen einen schwenkbaren Arm, der in alle drei Raumrichtungen fein bewegbar ist.

<sup>9</sup>Epo-Tek H 20 E, Part A und Part B, Polytec GmbH.

<sup>10</sup>G 3692 ACHESON Silver DAG 1415, Plano GmbH.

<sup>11</sup>Der Heizer wurde genauso kontaktiert wie bei der alten Methode, also nur mit *GE-Kitt* als Klebstoff und einem Stück Zigaretten-Blättchen zwischen ihm und der Probe.

Kontakte viel kleiner geworden ist. Die Kupferdrähte, die als Verlängerung der Thermoelementspitzen fungierten, waren weniger als halb so groß wie die Thermoelementspitzen und benötigten vor allem keine elektrische Isolierung. Die Realisierung der schmalen Kontakte wurde zudem dadurch vereinfacht, dass die Silberleitkleber leichter zu verarbeiten waren als *GE-Kitt*. Die Zeit, die man jetzt benötigte um eine Probe mit der neuen Methode zu kontaktieren schrumpfte auf ca. 2 Tage, da die Silberleitkleber fast keine Zeit zum Trocknen brauchten und durch die Anwendung der Kupferdrähte keine Positionierung der Thermoelementspitzen auf der Probe mehr nötig war.

Die einzigen Nachteile dieser Kontaktierungsmethode sind erstens die Tatsache, dass sie nur auf Proben, die ein kurzzeitiges Erhitzen auf 150 °C erlauben, anwendbar ist und zweitens die sehr kurze Zeit (maximal 10 s), die der „Silberleitlack“ zum Trocknen braucht. Das Aufkleben der kontaktierten Probe mit „Silberleitlack“ auf dem Probenhalter ist der vorletzte Schritt bei dieser Kontaktierungsweise<sup>12</sup>. Bei diesem Vorgang sollte man vor allem dafür sorgen, dass die untere Kontaktierfläche der Probe parallel zum Probenhalter liegt. Danach sollte man nur genauso viel „Silberleitlack“ auf den Probenhalter auftragen, dass zwar die Probe dadurch stabil geklebt wird, aber keine Berührung des „Silberleitlacks“ mit dem unteren Kupferdrahtkontakt auf der Probe entsteht. Aufgrund der kurzen Trockenzeit des Klebers, muss der beschriebene Vorgang sehr schnell durchgeführt werden.

## 4.4 Fehlerquellen

Weitgehend unabhängig von der Kontaktierweise der Probe bei Wärmeleitfähigkeitsmessungen existieren noch weitere Fehlerquellen, die auch berücksichtigt werden sollten.

### 4.4.1 Geometrie

Die Geometriedaten der Probe, die in die Auswertung der Wärmeleitfähigkeit eingehen, sind der Probenquerschnitt  $A$  und der Abstand  $l$  zwischen den beiden Thermoelementkontakten. Der Fehler von  $A$  und  $l$  liegt bei den im Rahmen dieser Doktorarbeit gemessenen Proben, die quaderförmig zugeschnitten sind, bei etwa 10 % des Absolutwertes. Bei Proben, die sich nicht quaderförmig zuschneiden lassen und folglich eine schlechtere Geometrie besitzen, kann die Ungenauigkeit jedoch deutlich größer (ca. 30 % des Absolutwertes) ausfallen. Man muss hier noch bemerken, dass die Geometrie der Kontaktstellen der Thermoelementspitzen (bzw. Kupferdrähte) auf der Probe den Geometriefehler bei der Bestimmung von  $l$  stark beeinflussen<sup>13</sup>.

Aufgrund der Tatsache, dass der Quotient  $\frac{l}{A}$  als konstanter Faktor in der Bestimmungsgleichung der Wärmeleitfähigkeit eingeht, hat der Geometriefehler nur Einfluss auf den Absolutwert der Wärmeleitfähigkeit und nicht auf ihren qualitativen Verlauf.

### 4.4.2 Messgeräte

Die Messgeräte (Nanovoltmeter, Konstantstromquelle, Multimeter und Temperaturkontroller), die man für eine Wärmeleitfähigkeitsmessung benötigt sind Hochpräzisionsgeräte.

<sup>12</sup>Der letzte Schritt der neuen Kontaktierungsmethode ist das Anbringen des Probenheizers auf der Probe. Dies ist ein unproblematischer Teil der Kontaktierung.

<sup>13</sup>Bei der Definition der Wärmeleitfähigkeit geht man von punktförmigen oder linienförmigen Thermoelementkontakten aus. In der Praxis wird der Abstand  $l$  von Mitte zu Mitte der Thermoelementkontakte (bzw. Kupferdrähte) auf der Probe gemessen. Das heißt je breitflächiger die Kontakte sind, um so größer ist der Fehler bei der Bestimmung von  $l$ .

Die Messfehler dieser Geräte sind im Vergleich zu allen anderen Fehlern verschwindend gering und folglich vernachlässigbar.

#### 4.4.3 Thermoelementeichung

Der Fehler, der durch die Thermoelementeichung entsteht, beträgt weniger als ca. 10 % des Absolutwertes der Wärmeleitfähigkeit. Über die Thermoelementeichung wird sehr ausführlich in [37, 89] berichtet.

#### 4.4.4 Strahlungsverluste und Wärmeabfluss

Die Tatsache, dass sowohl der Heizer als auch die Probe eine höhere Temperatur als das kalte Wärmebad (Probenhalter) besitzen, führt zu einem Wärmeverlust in Form thermischer Strahlung. Dieser Anteil der Wärme, die durch den Probenheizer erzeugt wird und durch thermische Strahlung verloren geht, verursacht eine Vergrößerung der gemessenen Wärmeleitfähigkeit zu

$$\kappa_{\text{gemessen}} = \kappa_{\text{Probe}} + \kappa_{\text{Strahlung}}. \quad (4.4)$$

Das Stefan-Boltzmann-Gesetz gibt die Strahlungsleistung pro Einheitsfläche  $P$  eines Körpers mit der Temperatur  $T$  und den Emissionskoeffizienten  $\varepsilon$  durch

$$P = \varepsilon \sigma_{\text{SB}} T^4 \quad (4.5)$$

an, wobei  $\sigma_{\text{SB}} = 5.6703 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$  die Stefan-Boltzmann-Konstante ist.

Ausgehend vom Stefan-Boltzmann-Gesetz kann man nach [36] den Anteil  $\kappa_{\text{Strahlung}}$  der gemessenen Wärmeleitfähigkeit berechnen auf

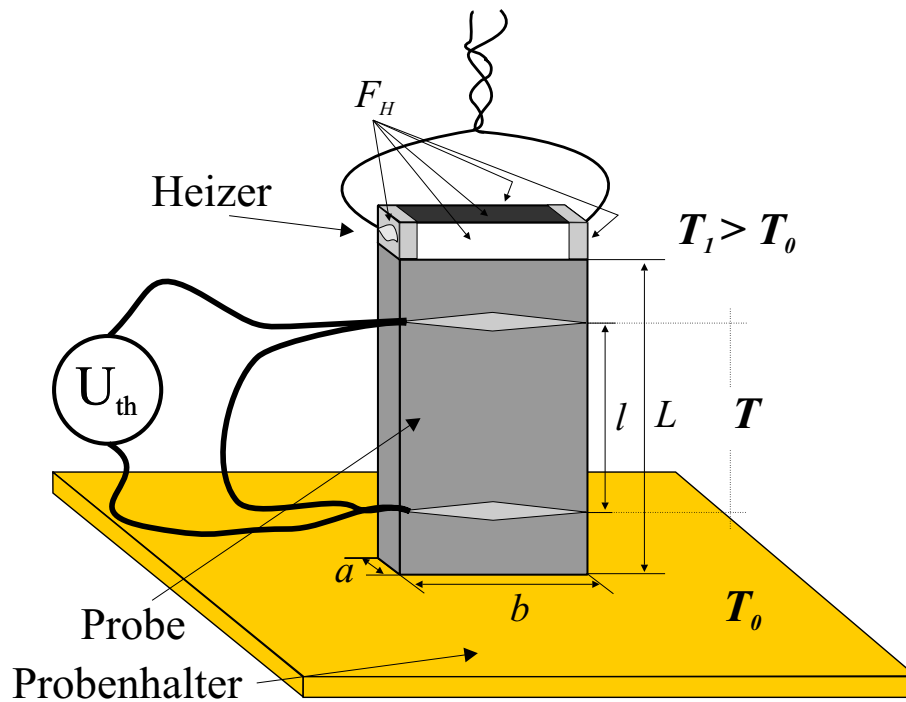
$$\kappa_{\text{Strahlung}} = 4 \sigma_{\text{SB}} T_0^3 \left[ (a + b) L \varepsilon_{\text{Probe}} + F_{\text{H}} \varepsilon_{\text{Heizer}} \right] \frac{L}{A} \quad (4.6)$$

Hierbei ist  $T_0$  (bzw.  $T_1$ ) die Temperatur des Probenhalters (bzw. des Probenheizers).  $a$ ,  $b$ ,  $L$  und  $A = a \cdot b$  sind die Dicke, Breite, Länge und der Querschnitt der Probe.  $F_{\text{H}}$  sind die fünf abstrahlenden Flächen des Probenheizers (Abbildung 4.6).  $\varepsilon_{\text{Probe}}$  und  $\varepsilon_{\text{Heizer}}$  bezeichnen die Emissionskoeffizienten der Probe und des Probenheizers.

Wie man in Gleichung 4.6 sieht, ist  $\kappa_{\text{Strahlung}}$  unabhängig vom Temperaturunterschied  $\Delta T$  zwischen den beiden Thermoelementkontakten, sie wächst bei steigender Temperatur mit  $T^3$  an und ist proportional zu  $\frac{L}{A}$ . Der Fehler, der durch die Strahlungsverluste zustande kommt, kann dann dementsprechend durch eine geeignete Wahl der Probeabmessungen klein gehalten werden<sup>14</sup>. Eine ausführliche Betrachtung der Strahlungsverluste findet man in [36].

Die Wärme, die durch die Probenheizerleistung erzeugt wird und im Idealfall vollständig durch die Probe fließen würde, kann aber nicht nur durch Strahlung verloren gehen. Wärme kann auch an im Probenraum vorhandene Gasmoleküle abgegeben und durch Konvektion zum kalten Wärmebad transportiert werden. Daher ist ein gutes Vakuum wichtig. Wärme kann auch durch die Probenheizerzuleitungen und das Thermoelement zum kalten Wärmebad übertragen werden. Das Problem kann durch die Verwendung dünner und langer

<sup>14</sup>Das Ziel ist es, den Quotienten  $\frac{L}{A}$  zu minimieren. Das gelingt aber leider nur für Proben, die sich beliebig schneiden lassen. Man muss hier noch bemerken, dass auch für diese Proben das Verhältnis  $\frac{L}{A}$  durch die Probenheizerabmessungen und die minimale Länge der Probe, die notwendig für eine erfolgreiche Kontaktierung ist, beschränkt ist.



**Abbildung 4.6:** Relevante Geometrie zur Abschätzung der Strahlungsverluste.

Zuleitungen leicht minimiert werden. Dadurch wird auch ein möglicher thermischer Kurzschluss durch das Thermoelement via Wärmefluss von einem Thermoelementkontakt zum anderen vermieden<sup>15</sup>.

<sup>15</sup>Der thermische Kurzschluss durch das Thermoelement kann noch, falls möglich, durch eine entsprechende Dimensionierung der Probe (das Verhältnis  $\frac{l}{A}$  muss sehr klein werden) erreicht werden.



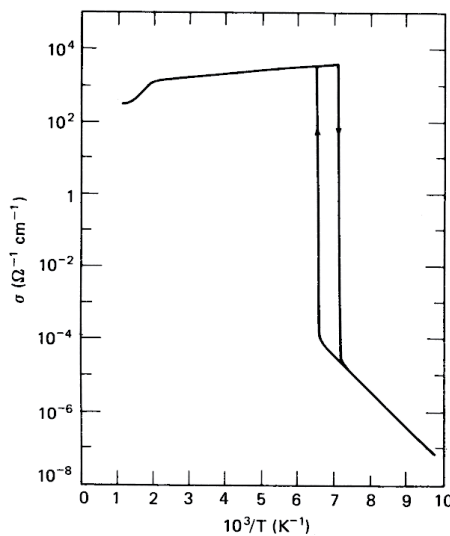


## Kapitel 5

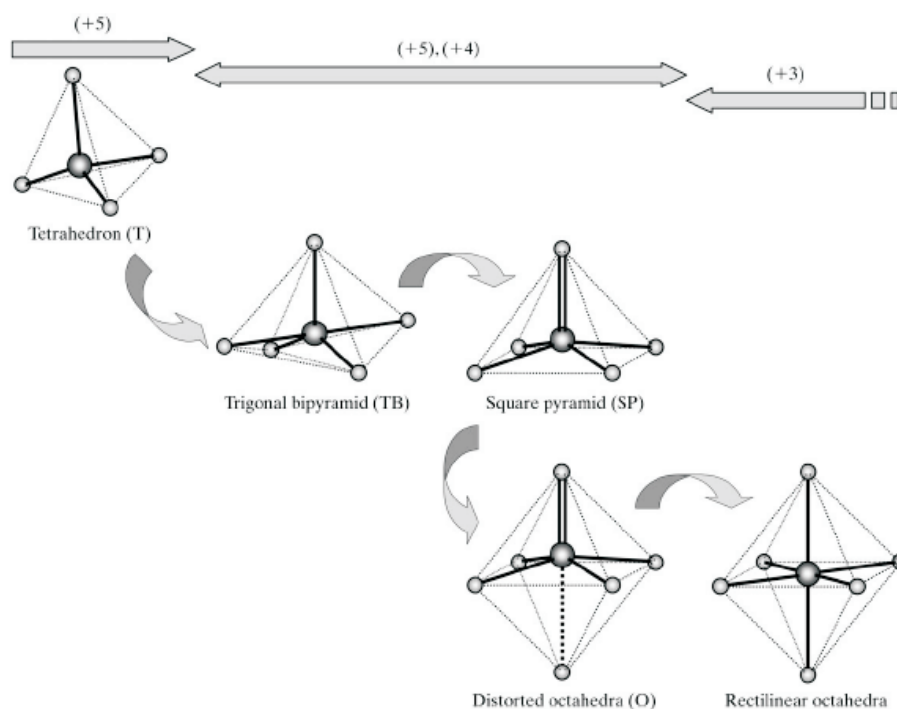
# Vanadate

Es existieren viele Sorten von Vanadiumoxiden, die eine Vielfalt von strukturellen und elektromagnetischen Eigenschaften zeigen. Eine der bemerkenswertesten Eigenschaften ist der Metall-Isolator-Übergang in den binären Vanadiumoxiden, wie  $V_2O_3$  [91] (siehe Abbildung 5.1). Jeder Metall-Isolator-Übergang in den binären Vanadiumoxiden ist ein scharfer Übergang erster Ordnung, der von einer Änderung des spezifischen Widerstandes um einige Größenordnungen begleitet wird [92, 93]. Die Vanadiumoxide stellten die Hauptuntersuchungsmaterialien im Bereich der hoch korrelierten elektronischen Systeme bis zur Entdeckung der hochtemperatursupraleitenden Kuprate im Jahr 1986 [94] dar.

Die Vielfalt der Vanadiumverbindungen und deren physikalischer Eigenschaften ergibt sich aus der relativ großen Zahl möglicher stabiler Oxidationsstufen des Vanadiums ( $V^{5+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{3+}$  und  $V^{2+}$ ), der daraus resultierenden Anordnung der umgebenden Anionen (Koordination) und den vielfachen Möglichkeiten der Vernetzung dieser Strukturelemente. Mit der Oxidationsstufe des Zentralions ist die Anordnung der umgebenden Liganden eng verknüpft. In der Abbildung 5.2 wird das Verhältnis zwischen der Wertigkeit eines V-Ions und dessen Sauerstoff-Koordination dargestellt. Die V-O-Koordinationspolyeder, die sich



**Abbildung 5.1:** Elektrische Leitfähigkeit als Funktion von  $1/T$  eines  $V_2O_3$ -Einkristalles. Der Metall-Isolator-Übergang ist ersichtlich (Föex 1946). Aus [91].



**Abbildung 5.2:** Metamorphose der Vanadium-Sauerstoff-Koordinationspolyeder. *Vertikale Achse:* Koordinationszahl. *Horizontale Achse:* Oxidationsstufe des Vanadiumions. Aus [95].

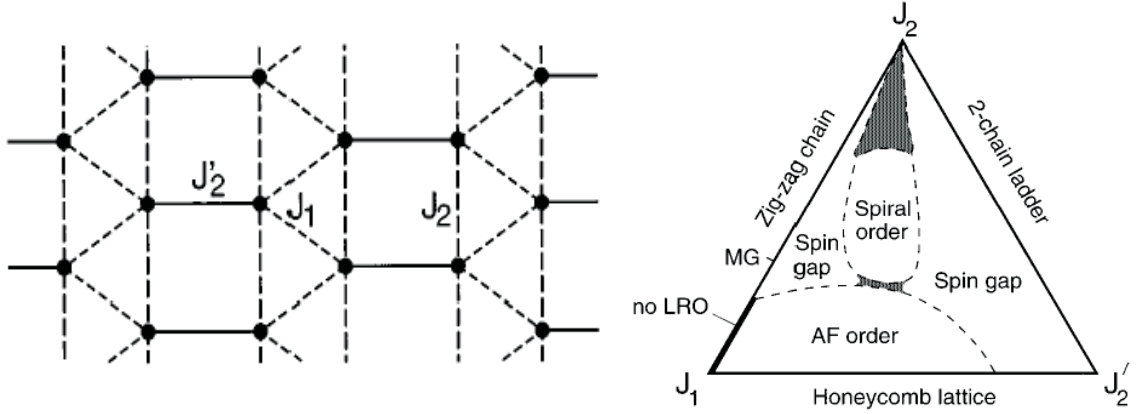
daraus ergeben, variieren von Tetraedern über trigonale Bipyramiden und quadratische Pyramiden bis zum Oktaeder.

Ein typisches Vanadiumoxid mit einer Koordination in der Gestalt einer quadratischen Pyramide ist  $V_2O_5$ . Die Vanadium-Ionen befinden sich innerhalb der Pyramiden, wobei das Vanadium als  $V^{5+}$  in der Konfiguration  $3d^0$  vorliegt.  $V_2O_5$  hat eine schichtweise aufgebaute Struktur. Die Schichten werden durch die Kanten und/oder die Ecken der quadratischen  $VO_5$ -Pyramiden verbunden. Durch den Einbau von Metallatomen A zwischen den Schichten im  $V_2O_5$  (Interkalation) entstehen dann Vanadium-Bronzen des Typs  $AV_2O_5$  mit dreidimensionalen Strukturen, die so genannten Vanadate <sup>1</sup>. In den folgenden Unterkapiteln werden die Vanadium-Bronzen  $AV_2O_5$  (mit  $A=Ca, Mg, Cs$ ),  $\alpha'$ - $NaV_2O_5$ ,  $\gamma$ - $LiV_2O_5$  und  $\beta$ - $Na_{0.33}V_2O_5$  detaillierter vorgestellt und die jeweiligen Messergebnisse präsentiert und diskutiert. Eine Übersicht der hier behandelten Vanadate findet man in [96,97].

## 5.1 $AV_2O_5$ mit $A=Ca, Mg, Cs$

Alle drei Vanadate, die in diesem Unterkapitel behandelt werden, sind Isolatoren und besitzen eine endliche Spinlücke. Es ist noch nicht gelungen Einkristalle der  $AV_2O_5$  ( $A=Ca, Mg, Cs$ ) herzustellen. Die zur Verfügung stehenden Proben für experimentelle Untersuchungen sind Polykristalle. Die Strukturen kommen zustande durch Interkalation von Ca, Mg oder

<sup>1</sup>Der Begriff Vanadate ist auch geläufig in der Mineralogie. Dort wird er verwendet für Minerale, die sich vom Säuretyp  $H_3VO_4$  ableiten, in dem Vanadium mit der Oxidationsstufe 5+ vorkommt. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird der Begriff Vanadate nur für die Vanadium-Bronzen  $AV_2O_5$  und  $\beta$ - $Na_{0.33}V_2O_5$  verwendet.



**Abbildung 5.3:** Das Trellis-lattice Heisenberg Model.  $J'_2$ ,  $J_2$  und  $J_1$  sind jeweils die Austauschkonstanten entlang der Sprosse, des Beines und zwischen den Leitern. *Links:* Die Gitterstruktur. *Rechts:* Das Phasendiagramm. Aus [99].

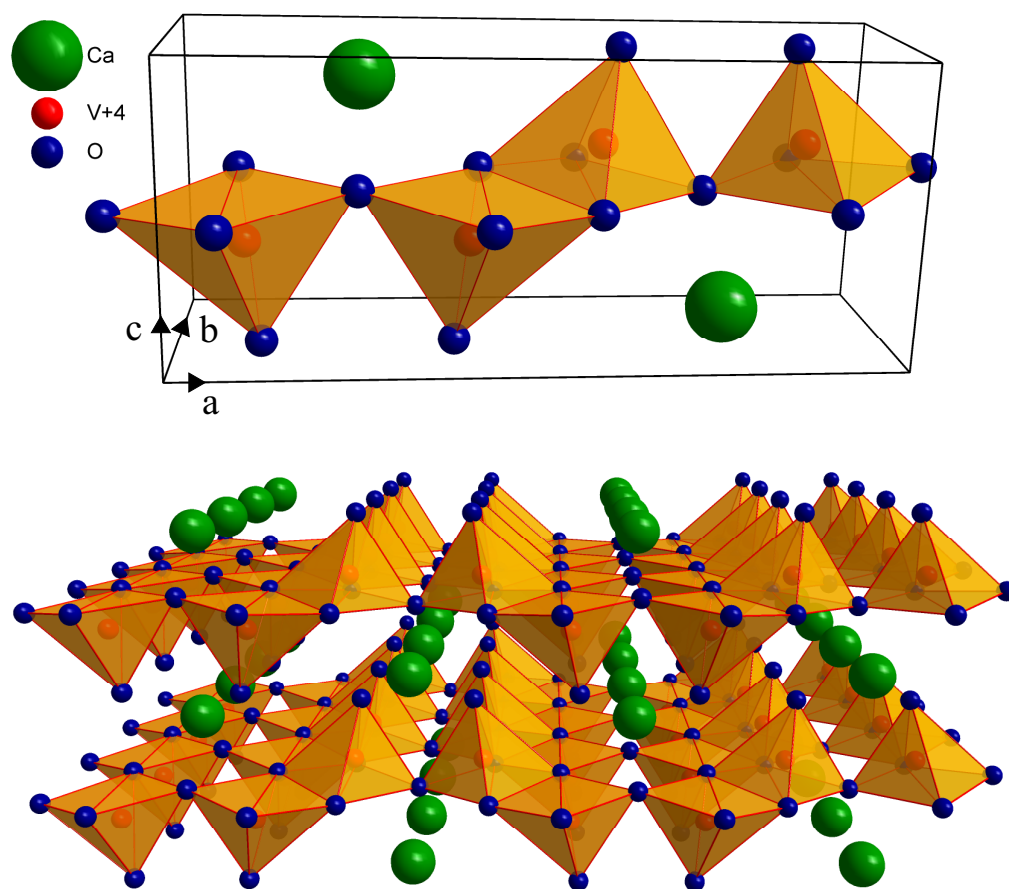
Cs zwischen den  $V_2O_5$ -Schichten. Die  $V_2O_5$ -Schichten nehmen eine spezielle Gestalt an, die bekannt ist als Trellis-lattice [98, 99]. Das Trellis-lattice ist in der Abbildung 5.3 zu sehen.

Es handelt sich dabei um ein gekoppeltes Spinleitersystem, das eine Frustration aufweist in Bezug auf die Kopplung zwischen den Leitern. Das Phasendiagramm (siehe Abbildung 5.3), das man durch Veränderung der Austauschkonstanten entlang der Sprossen ( $J'_2$ ), entlang der Beine ( $J_2$ ) und zwischen den Leitern ( $J_1$ ) erhält, ist besonders reichhaltig und variiert zwischen den Grenzwerten einer Zig-Zag-Spinkette ( $J'_2 = 0$ ), einer zweibeinigen Spinleiter ( $J_1 = 0$ ) und eines Honigwabengitters ( $J_2 = 0$ ) [99]. Die zweibeinige Spinleiter, die man im Grenzwert  $J_1 = 0$  bekommt, hat einen Singulett-Grundzustand und eine endliche Spinlücke, während die Zig-Zag-Spinkette ( $J'_2 = 0$ ) für  $J_2 > J_{2c} \simeq \frac{1}{6}J_1$  [100] einen zweifachentarteten Grundzustand von alternierenden Dimeren hat, die auch eine Spinlücke besitzen.

### 5.1.1 $CaV_2O_5$ und $MgV_2O_5$

Die Spinleiter-Systeme, die einen mittleren Zustand zwischen eindimensionalen und zweidimensionalen Heisenberg-Antiferromagneten darstellen, haben faszinierende magnetische Eigenschaften, wie die starke Abhängigkeit des Grundzustandes von der Breite der Leiter<sup>2</sup> [101]. Monte-Carlo-Berechnungen der magnetischen Suszeptibilität von Spinleitern ergaben, dass nur Spinleitern mit gerader Anzahl von Beinen einen Spinflüssigkeitsgrundzustand mit einem exponentiellen Abfall der Wechselwirkungen zwischen den Spins, erzeugt durch die Existenz einer endlichen Spinlücke, besitzen [101]. Das erste Mitglied der Spinleiter-Familie, die zweibeinigen Spinleitern, wurden intensiv untersucht aufgrund der Vorhersage, dass, wenn sie mit Löcher dotiert werden, supraleitende Eigenschaften auftreten könnten. Die Spinlücke wurde experimentell beobachtet durch Kernspinresonanz- und Suszeptibilitätsmessungen im Paradebeispiel der zweibeinigen Spinleiter  $SrCu_2O_3$  [102] und in der vierbeinigen Spinleiter  $LaCu_2O_5$  [103]. Darüberhinaus wurde die vorhergesagte Supraleitung, allerdings nur unter hohem Druck, in  $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$  entdeckt [104].

<sup>2</sup>Die Breite der Leiter ist definiert als die Anzahl der gekoppelten Ketten.

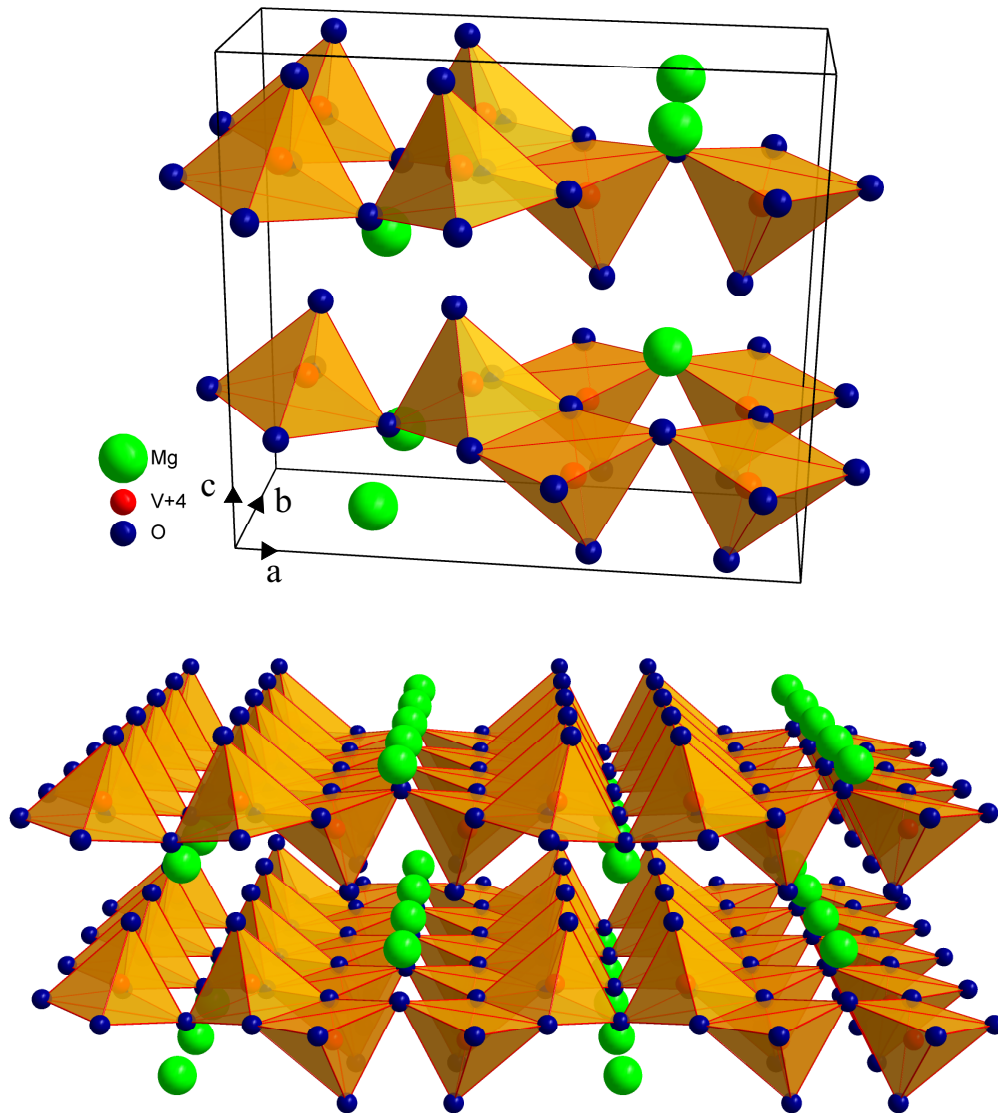


**Abbildung 5.4:** Elementarzelle (*oben*) und Kristallstruktur (*unten*) von  $\text{CaV}_2\text{O}_5$ . Man erkennt die  $\text{VO}_5$ -Pyramiden und die alternierenden Leitern entlang der kristallographischen  $b$ -Achse. Die Pyramiden verbinden sich miteinander über ihre Kanten und Ecken und sind entlang der Sprossen der Leitern (kristallographische  $a$ -Achse) verkippt. Die Calcium-Atome befinden sich zwischen den Leitern.

Die Systeme  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  und  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  sind auch zweibeinige Spinleitern. Bei diesen liegt das Vanadium-Ion in der Konfiguration  $3d^1$  vor, sie enthalten also nur  $\text{V}^{4+}$ -Ionen. Das Hauptbauelement der beiden Vanadate sind die Vanadium-Ionen, die sich ungefähr in der Mitte einer Pyramide aus Sauerstoff-Ionen befinden (siehe Abbildungen 5.4, 5.5).

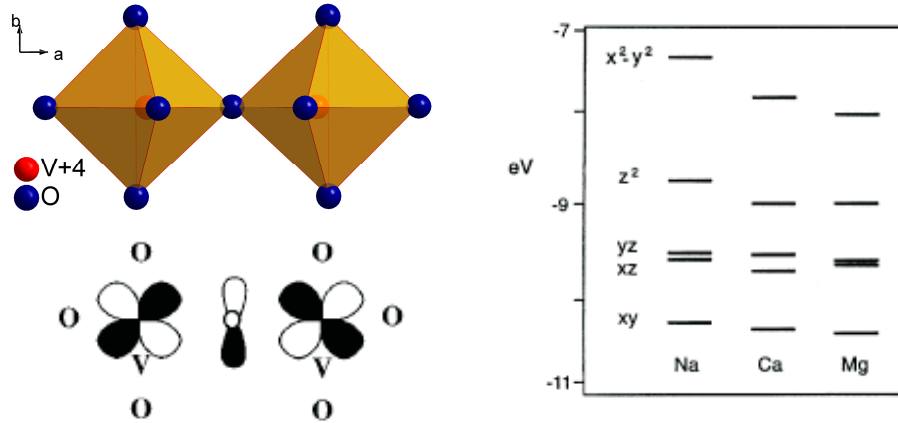
Die Kristallstruktur von  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  ist primitiv orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pmmn$  mit den Gitterkonstanten  $a = 11.35 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.60 \text{ \AA}$  und  $c = 4.89 \text{ \AA}$ . Die Struktur wird durch die Kopplung von  $\text{VO}_5$  Pyramiden gebildet, wobei die Apex-Sauerstoffe in die Richtung der  $c$ -Achse zeigen (siehe Abbildung 5.4). Die Vanadium-Ionen bilden Zig-Zag-Ketten unter Beteiligung von Sauerstoff-Ionen der Ecken und der Kanten der  $\text{VO}_5$ -Pyramiden. Die Ketten breiten sich entlang der kristallographischen  $b$ -Achse aus. Die Ketten verbinden sich entlang der  $a$ -Achse durch die Ecken der  $\text{VO}_5$ -Pyramiden. Das ist die Gestalt einer quasi zweidimensionalen Leiterschicht mit dem Bein entlang der Zig-Zag-Ketten ( $b$ -Achse) und der Sprosse senkrecht dazu ( $a$ -Achse). Die Ca-Atome liegen zwischen den Schichten und jedes ist von acht Sauerstoff-Atomen umgeben.

Die Kristallstruktur von  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  ist raumzentriert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Cmcm$  mit den Gitterkonstanten  $a = 11.02 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.69 \text{ \AA}$  und  $c = 9.97 \text{ \AA}$ .  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  ist



**Abbildung 5.5:** Elementarzelle (*oben*) und Kristallstruktur (*unten*) von  $MgV_2O_5$ . In der Elementarzelle beobachtet man eine Verdoppelung der Gitterkonstante  $c$  im Vergleich zu  $CaV_2O_5$ . Die Kristallstruktur ist ähnlich des  $CaV_2O_5$  (siehe Abbildung 5.4). Man erkennt auch hier die  $VO_5$ -Pyramiden und die alternierenden Leitern entlang der kristallographischen  $b$ -Achse. Die Pyramiden verbinden sich miteinander wie in  $CaV_2O_5$  über ihre Kanten und Ecken, haben aber hier eine stärkere Verkipfung entlang der Sprossen der Leitern (kristallographische  $a$ -Achse) als in  $CaV_2O_5$ . Die Magnesium-Atome befinden sich zwischen den Leitern.

auch wie  $CaV_2O_5$  eine zweibeinige Leiter, ausgebreitet entlang der kristallographischen  $b$ -Achse (siehe Abbildung 5.5). Der Unterschied zwischen den beiden Systemen besteht darin, dass in  $MgV_2O_5$  die Leiterschichten mit einer Verschiebung um  $b/2$  entlang  $[010]$  abwechselnd gestapelt sind. Das impliziert eine Verdoppelung der Gitterkonstante  $c$  verglichen mit  $CaV_2O_5$  [105]. Die Mg-Atome liegen zwischen den Schichten und werden von sechs Sauerstoff-Atomen umgeben. Es muss hier erwähnt werden, dass die beschriebene Orientierung der kristallographischen Achsen in  $MgV_2O_5$  nicht mit der in den Veröffent-



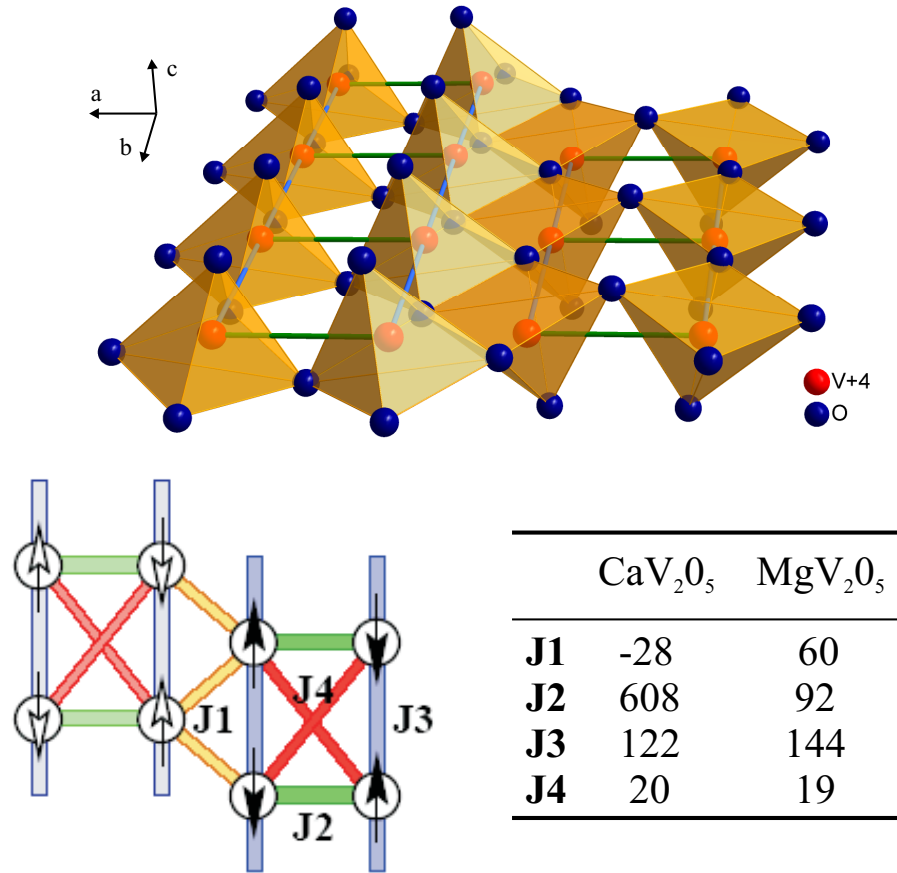
**Abbildung 5.6:** *Links:* Die Sprosse der Leiter in  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  und  $\text{MgV}_2\text{O}_5$ . Die untere Zeichnung zeigt die Vanadium-3d und Sauerstoff-2p Orbitale, die an dem Superaustausch zwischen den  $\text{VO}_5$ -Pyramiden entlang der Sprosse einer Leiter ( $\pi$ -Überlappung) beteiligt sind. Aus [106]. *Rechts:* Kristallfeldaufspaltungsenergieschema der  $d$ -Orbitale berechnet für die  $\text{VO}_5$ -Pyramiden von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  und  $\text{MgV}_2\text{O}_5$ . Für alle drei Systeme ist das Orbital mit der kleinsten Energie das  $d_{xy}$ . Aus [108].

lichungen [106, 107] vorgeschlagenen übereinstimmt. Die kristallographischen Achsen für  $\text{MgV}_2\text{O}_5$ , die dort angenommen werden, entstehen durch eine Permutation der hier beschriebenen.

Wie schon vorher erwähnt, besteht das Hauptelement der Kristallstruktur der beiden Vanadate aus Vanadium-Ionen mit der elektronischen Konfiguration  $3d^1$ , die sich fast im Zentrum der  $\text{VO}_5$ -Pyramiden befinden. Aufgrund der Kristallfeldaufspaltung wird die Entartung der  $3d$ -Schale von Vanadium aufgehoben und das einzige  $d$ -Elektron besetzt das  $xy$ -Orbital, das energetisch am tiefsten liegt [108–110] (siehe Abbildung 5.6). Diese Tatsache erinnert uns an die Kuprate, bei denen ein einziges Loch das  $x^2 - y^2$ -Orbital besetzt. Während jedoch bei den Kupraten alle Kupfer-Atome sich auf der selben  $xy$ -Ebene wie das  $x^2 - y^2$ -Orbital befinden, liegen die Vanadium-Ionen bei  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  und  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  oberhalb und unterhalb der zentralen Ebenen, was aus den Abbildungen 5.4 und 5.5 ersichtlich wird. Da die  $xy$ -Orbitale parallel zu dieser Ebene stehen, erwartet man, dass die Überlappungen der Orbitale (und folglich die Austauschkonstanten) für die Vanadium-Ionen, die sich auf derselben Seite der Leiterebene befinden stärker sind. Korotin et al. berechneten die Austauschkonstanten für  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  und  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  durch die LDA+U-Methode in [109, 110]. Wie man in der Abbildung 5.7 sehen kann, sind in der Tat die Wechselwirkungen zwischen den Atomen auf derselben Seite der Ebene (Austauschkonstanten  $J_2$  und  $J_3$ ) die stärksten. Ein weiterer wichtiger Unterschied zu den Kupraten stellt die Orbitalüberlappung der Vanadium-Ionen mit dem Sauerstoff-Ion entlang der Sprosse dar. Es handelt sich dabei in den Vanadaten um eine  $\pi$ -Überlappung, im Gegensatz zur viel stärkeren  $\sigma$ -Überlappung im Fall von  $\text{Cu}^{2+}$  in den Kupraten (siehe Abbildung 5.6).

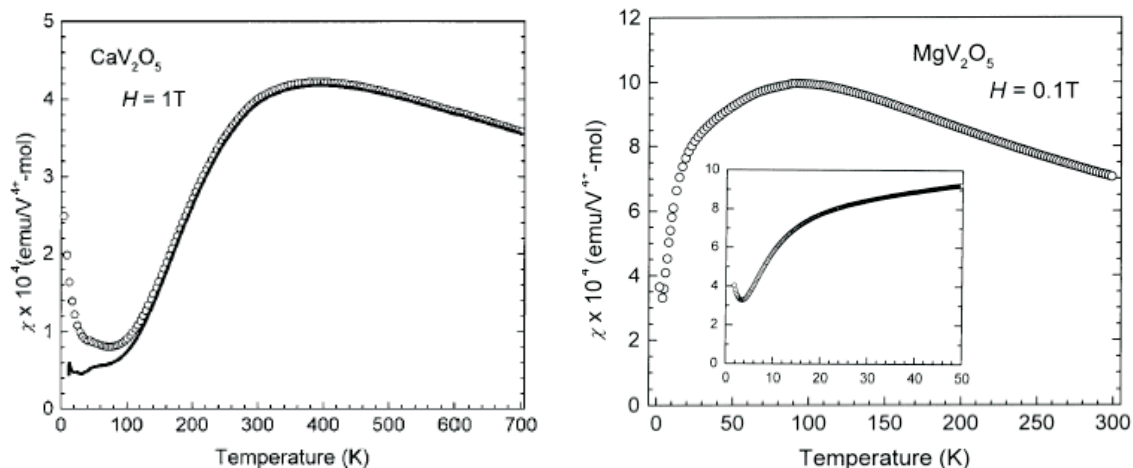
Zusätzlich zur Abwechslung der Leitern in Bezug auf die zentrale Ebene in  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  und  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  beobachtet man in der Kristallstruktur eine Verkippung der  $\text{VO}_5$ -Pyramiden, die stärker im  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  als im  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  einsetzt; aufgrund des kleineren Radius des Magnesium-Atoms im Vergleich zum Calcium-Atom (siehe Abbildungen 5.4 und 5.5). Das hat ernsthafte Auswirkungen bezüglich der magnetischen Wechselwirkungen in den beiden Systemen. Obwohl  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  und  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  fast identische  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Schichten besitzen, sind ihre magneti-



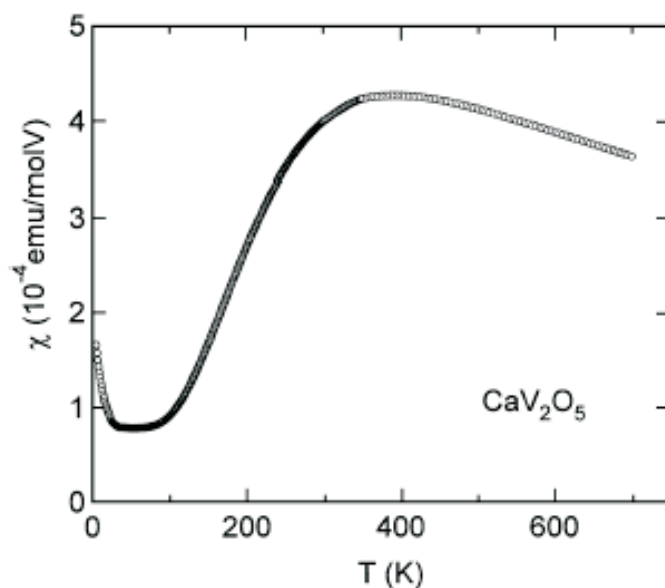


**Abbildung 5.7:** Oben: Die Spinleitern in  $AV_2O_5$  mit  $A=Ca$  und  $Mg$ . Die Verkippung der  $VO_5$ -Pyramiden entspricht der der Kristallstruktur von  $MgV_2O_5$ . Unten: Diverse magnetische Wechselwirkungen in  $CaV_2O_5$  und  $MgV_2O_5$ . Zwei am nächsten stehende Vanadiumleitern mit unterschiedlichen  $z$ -Koordinaten werden mit unterschiedlichen Schattierungen abgebildet.  $J_1$ , die Austauschwechselwirkung zwischen am nächsten liegenden Vanadium-Atomen, ist für  $CaV_2O_5$  ferromagnetisch und für  $MgV_2O_5$  antiferromagnetisch.  $J_2$  bzw.  $J_3$  ist die antiferromagnetische Austauschwechselwirkung entlang der Sprosse bzw. des Beines der Leiter.  $J_4$  ist die antiferromagnetische Austauschwechselwirkung zwischen den Vanadium-Atomen entlang der Diagonalen der Leiter. In dieser magnetischen Struktur ist die Hälfte der Austauschwechselwirkungen  $J_1$  und alle Austauschwechselwirkungen  $J_4$  frustriert. In der nebenstehenden Tabelle sind die diversen berechneten Austauschkonstanten in K dargestellt. Das Minuszeichen deutet auf eine ferromagnetische Wechselwirkung hin. Aus [109].

schen Eigenschaften allerdings auffallend unterschiedlich.  $CaV_2O_5$  besitzt eine große Spinlücke von ca. 600 K [111, 112], im Gegensatz zu  $MgV_2O_5$ , in dem nur eine sehr kleine Spinlücke von ungefähr 20 K beobachtet wurde [105–107]. Korotin et al. behaupten auf der Basis ihrer theoretischen Berechnungen in [109], dass es sich aufgrund der starken Anisotropie der Austauschkonstanten zwischen der Sprosse und des Beines in  $CaV_2O_5$  (siehe Abbildung 5.7) um ein System von schwach gekoppelten Dimeren entlang der Sprosse mit starker Wechselwirkung innerhalb des Dimers handelt, das durch eine große Spinlücke charakterisiert ist. Auf der anderen Seite macht die Tatsache, dass die Austauschkonstanten entlang der Sprosse und des Beines von vergleichbarer Stärke in  $MgV_2O_5$  sind (siehe Abbildung 5.7), diese Verbindung zu einem System mit kleiner Spinlücke. Um die



**Abbildung 5.8:** Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  (*links*) und  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  (*rechts*). Im *linken* Diagramm zeigt die durchgezogene Kurve den Curie-Beitrag zur Suszeptibilität, abgeleitet durch Subtraktion des Beitrages der Verunreinigungen aus der gemessenen  $\chi(T)$ . Aus [96] und [105].



**Abbildung 5.9:** Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von  $\text{CaV}_2\text{O}_5$ . Aus [113].

Ursache für diese gravierenden Unterschiede in den magnetischen Eigenschaften der beiden Materialien aufzuspüren, haben die Autoren drei verschiedene Modelle entwickelt, die die unterschiedliche chemische Zusammensetzung und Kristallstruktur der beiden Systeme berücksichtigen. Der Vergleich lieferte sodann das Ergebnis, dass die stärkere Verkipfung der  $\text{VO}_5$ -Pyramiden in  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  im Vergleich zu  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  der Grund für die bedeutende Verschiedenheit der magnetischen Eigenschaften von  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  und  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  ist.

Die magnetische Suszeptibilität von  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  und  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  sind in der Abbildung 5.8 zu



sehen. Man kann in beiden Diagrammen das breite Maximum und den drastischen Abfall im Tieftemperaturbereich der Suszeptibilität beobachten. Dies sind besondere Merkmale von niedrigdimensionalen magnetischen Systemen, die eine Spinlücke besitzen [101]. In beiden Fällen ist das Minimum der Suszeptibilität im Tieftemperaturbereich durch Verunreinigungen verursacht. Aktuelle Messungen der magnetischen Suszeptibilität von  $CaV_2O_5$  haben Ohama et al. durchgeführt [113]. Bei diesen Messungen setzt der Einfluss der Verunreinigungen erst unterhalb von 40 K ein, so dass sich  $\chi$  einem konstanten Wert im Tieftemperaturbereich annähert (siehe Abbildung 5.9).

### Wärmeleitfähigkeitsmessungen an $CaV_2O_5$ und $MgV_2O_5$

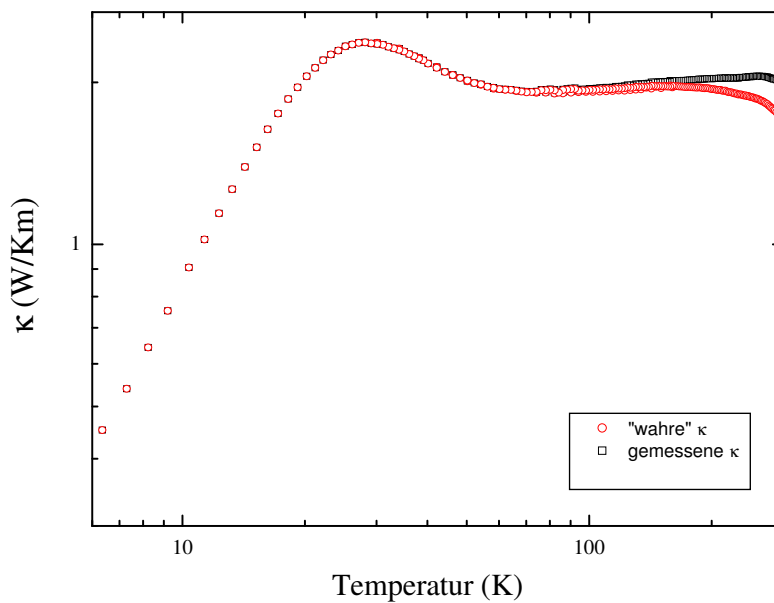
Es wurde die Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur und eines externen Magnetfeldes an Polykristallen von  $CaV_2O_5$  und  $MgV_2O_5$  gemessen. Für diese Messungen wurden mir zwei Pellets der oben genannten Polykristalle zur Verfügung gestellt. Die Pellets wurden von der Arbeitsgruppe von Professor Masahiko Isobe, aus dem Institut für Festkörperphysik der Universität von Tokyo (Japan), hergestellt. Aus diesen Pellets wurden quaderförmige Proben für die Wärmeleitfähigkeitsmessungen abgesägt. Die Abmessungen der Proben betragen  $(4.2 \times 1.3 \times 1) \text{ mm}^3$  für  $CaV_2O_5$  und  $(3.9 \times 1.7 \times 0.6) \text{ mm}^3$  für  $MgV_2O_5$ .

Der Strahlungsbeitrag bezüglich des Probenheizers und der Probe zur gemessenen Wärmeleitfähigkeit wurde mittels Gleichung 4.6 berechnet und von den gemessenen Daten abgezogen. Beim  $CaV_2O_5$  macht der Strahlungsbeitrag sich ab ca. 140 K bemerkbar und verursacht bei ca. 300 K eine Zunahme von ungefähr 10 % in der wahren Wärmeleitfähigkeit der Probe. Im Fall von  $MgV_2O_5$  setzt die Verfälschung von  $\kappa$  durch die Strahlung schon bei ca. 80 K ein und erreicht bei ca. 300 K ungefähr 15 % der gemessenen Wärmeleitfähigkeit, aufgrund des um ca.  $700 \text{ m}^{-1}$  größeren  $\frac{\rho}{A}$  Quotienten im Vergleich zu  $CaV_2O_5$ . In der Abbildung 5.10 sieht man exemplarisch für  $MgV_2O_5$  den Einfluss der Strahlung des Probenheizers und der Probe auf die Wärmeleitfähigkeitsmessung.

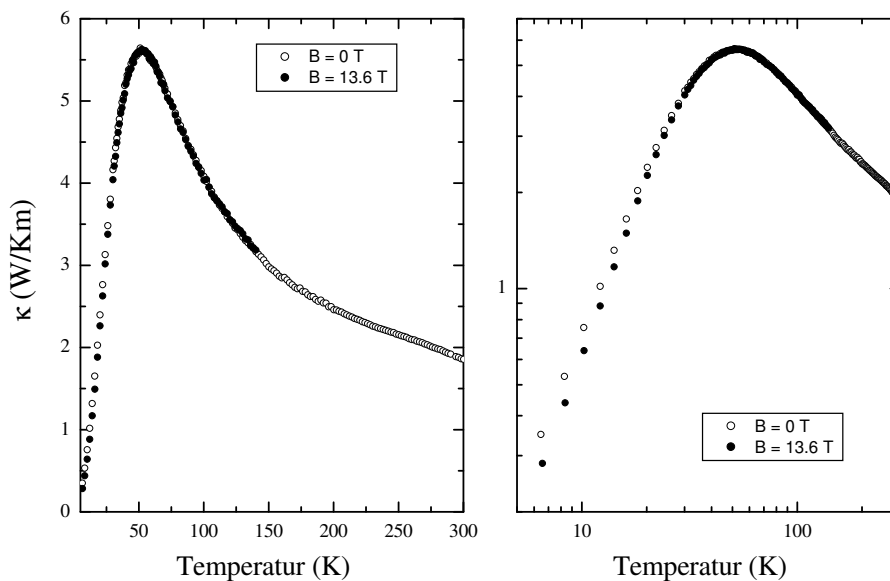
Der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit von  $CaV_2O_5$  gegen die Temperatur sowohl für das Nullfeld als auch für ein Magnetfeld von 13.6 T ist in der Abbildung 5.11 zu sehen. Man beobachtet ein Maximum in der Wärmeleitfähigkeit bei ca. 52 K. Bei weiter steigender Temperatur nimmt dann  $\kappa$  stetig ab. Es wurde keine Magnetfeldabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit festgestellt. Der Verlauf von  $\kappa$  deutet auf eine rein phononische Wärmeleitfähigkeit hin.

Die Wärmeleitfähigkeit von  $MgV_2O_5$  zeigt ein Tieftemperaturmaximum bei ca. 28 K,  $\kappa$  durchläuft dann ein Plateau mit fast konstantem Wert und nimmt schließlich ab ca. 210 K stetig ab (siehe Abbildung 5.12). Das Tieftemperaturmaximum von  $\kappa$  ist magnetfeldabhängig. Die Wärmeleitfähigkeit wird mit steigendem Magnetfeld unterdrückt. Die maximale Unterdrückung beträgt ca. 17 % des absoluten Wertes von  $\kappa$  in einem Magnetfeld von 15 T. Die Magnetfeldabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit ist für drei unterschiedliche Temperaturen um das Maximum in der Abbildung 5.13 zu sehen. Man erkennt eine fast lineare Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit vom Magnetfeld.

Unglücklicherweise wurde bei der Wärmeleitfähigkeitsmessung der beiden Vanadate ein Probenheizer mit Kupfer-Zuleitungen verwendet. Es lag dann nahe zu vermuten, dass ein thermischer Kurzschluss durch die Probenheizerzuleitungen vorlag [89] (siehe Abbildung 5.14). Die Wärmeleitfähigkeit der jeweiligen Probe wurde dann abgeschätzt anhand folgender Gleichung aus [89]



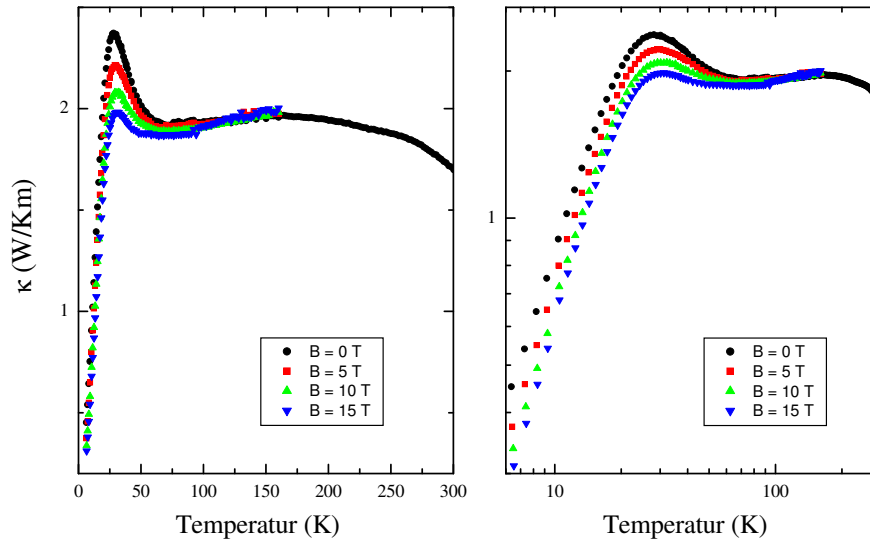
**Abbildung 5.10:** Gemessene und „wahre“ Wärmeleitfähigkeit von  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  als Funktion der Temperatur. Die „wahre“ Wärmeleitfähigkeit ergibt sich aus der gemessenen durch Subtraktion des Beitrages der Strahlung via Gleichung 4.6.



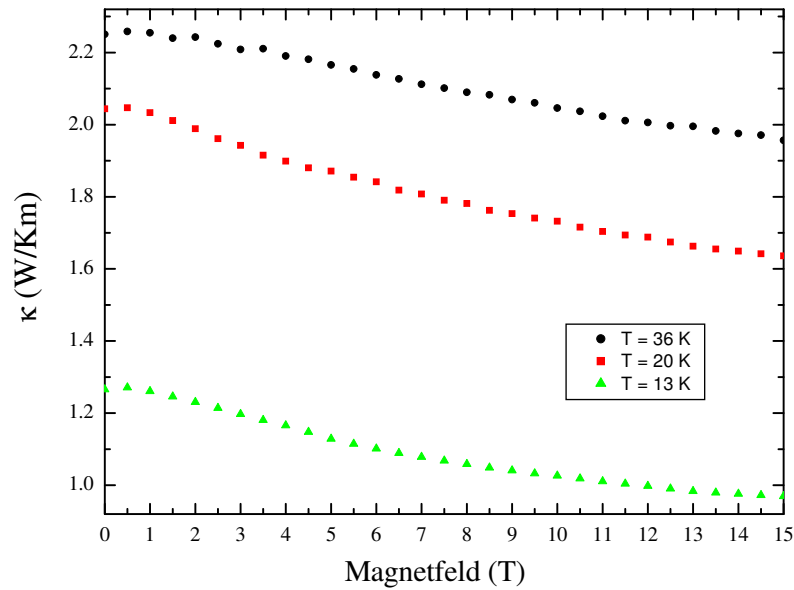
**Abbildung 5.11:** Wärmeleitfähigkeit von  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  als Funktion der Temperatur im Nullfeld und im Magnetfeld von 13.6 T. Im *linken* Diagramm sind die entsprechenden Größen linear und im *rechten* logarithmisch aufgetragen.

$$\kappa_P = \frac{l_P}{A_P} \frac{\kappa_{\text{gem}} \frac{A_P}{l_P} - \kappa_{\text{Zul}} \frac{A_{\text{Zul}}}{l_{\text{Zul}}}}{1 + \frac{\kappa_{\text{Zul}} A_{\text{Zul}} l_{\text{GE}}}{\kappa_{\text{GE}} A_P l_{\text{Zul}}}}, \quad (5.1)$$

wobei  $\kappa_{\text{gem}}$ ,  $\kappa_{\text{Zul}}$  und  $\kappa_{\text{GE}}$  jeweils die gemessene Wärmeleitfähigkeit, die Wärmeleitfähig-

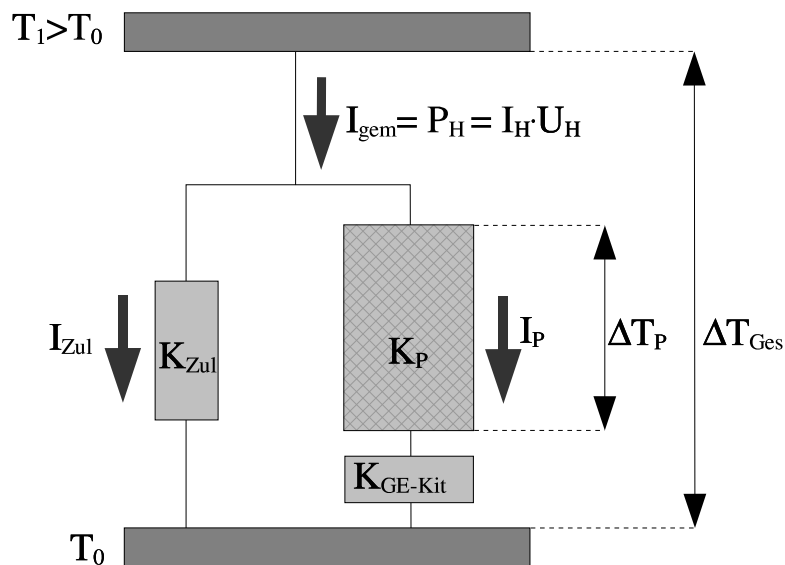


**Abbildung 5.12:** Wärmeleitfähigkeit von  $MgV_2O_5$  als Funktion der Temperatur im Nullfeld und in den Magnetfelder von 5 T, 10 T und 15 T. Im *linken* Diagramm sind die entsprechenden Größen linear und im *rechten* logarithmisch aufgetragen.

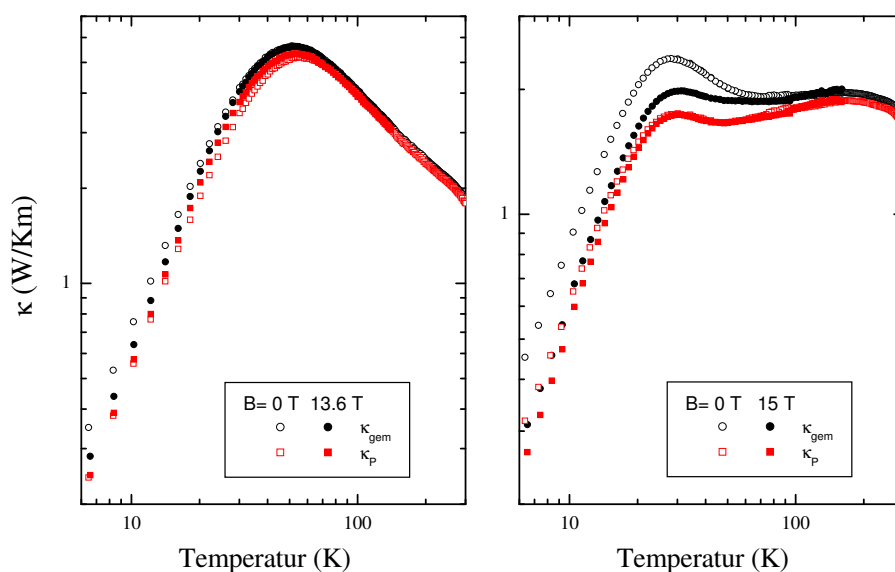


**Abbildung 5.13:** Wärmeleitfähigkeit von  $MgV_2O_5$  als Funktion des Magnetfeldes für 13 K, 20 K und 36 K.

keit der Kupfer-Zuleitungen und die Wärmeleitfähigkeit des Klebers zwischen Heizer und Probe sind.  $l_P$  bzw.  $l_{Zul} = 10$  cm und  $A_P$  bzw.  $A_{Zul} = 2 \times 10^{-9}$  mm<sup>2</sup> (es wurde ein Kupferdraht mit einem Durchmesser von ca. 50  $\mu$ m verwendet) bezeichnen die Länge und den Querschnitt der Probe bzw. der Kupfer-Zuleitungen.  $l_{GE} = 0.2$  mm ist schließlich die Dicke der Kleberschicht zwischen Heizer und Probe. Es muß hier noch erwähnt werden, dass bei der Abschätzung von  $\kappa$  im Magnetfeld für  $\kappa_{Zul}$  und  $\kappa_{GE}$  in der Gleichung 5.1 die Wärmeleitfähigkeit der Kupfer-Zuleitungen und des Klebers in einem externen Magnetfeld



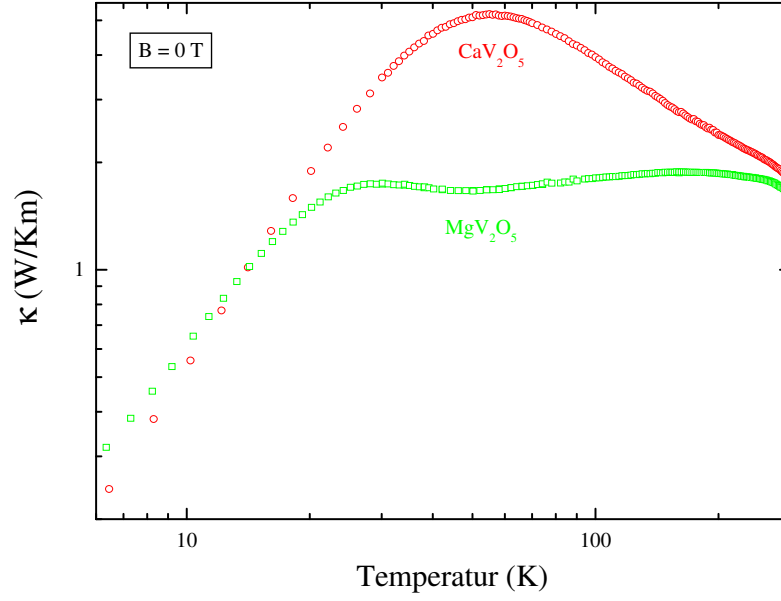
**Abbildung 5.14:** Thermischer Kurzschluss durch die Heizenzuleitungen. Die jeweiligen Wärmeleitwerte sind  $K_P = \kappa_P \frac{A_P}{l_P}$  und  $K_{\text{Zul}} = \kappa_{\text{Zul}} \frac{A_{\text{Zul}}}{l_{\text{Zul}}}$ . Aus [89].



**Abbildung 5.15:** Gemessene ( $\kappa_{\text{gem}}$ ) und abgeschätzte ( $\kappa_P$ ) Wärmeleitfähigkeit via Gleichung 5.1 von  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  (links) und  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  (rechts) als Funktion der Temperatur im Nullfeld und im Magnetfeld.

von 14 T eingesetzt wurde. Diese Tatsache macht die beschriebene Abschätzung von  $\kappa$  etwas grober.

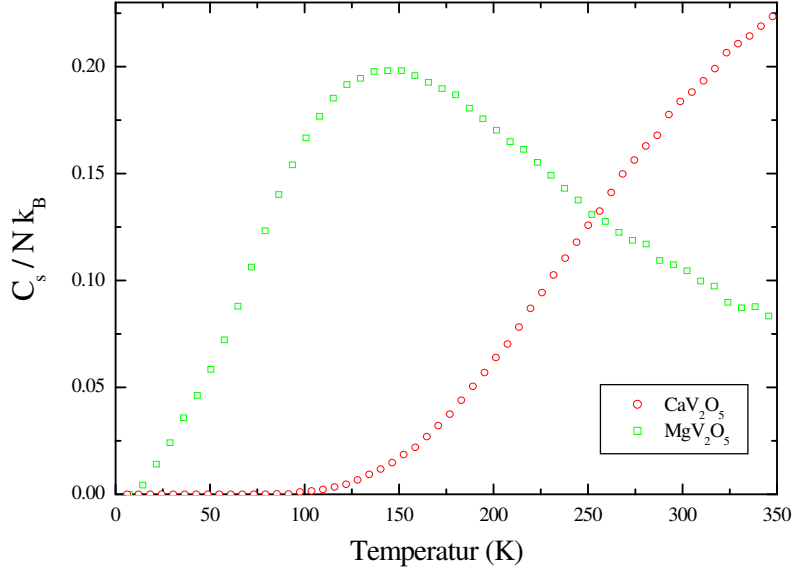
In der Abbildung 5.15 sind die abgeschätzten und die gemessenen Wärmeleitfähigkeiten von  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  und  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  als Funktion der Temperatur, im Nullfeld und in einem externen



**Abbildung 5.16:** Korrigierte Wärmeleitfähigkeitsdaten von  $CaV_2O_5$  und  $MgV_2O_5$  via Gleichung 5.1 als Funktion der Temperatur im Nullfeld.

Magnetfeld, aufgetragen. Im Fall von  $CaV_2O_5$  liefert der Vergleich der beiden Kurven bezüglich des Absolutwertes sowie der Magnetfeldabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit keinen deutlichen Unterschied. Bei  $MgV_2O_5$  sieht die Situation anders aus. Die durch Gleichung 5.1 berechnete Wärmeleitfähigkeit von  $MgV_2O_5$  ist im Temperaturbereich um das Maximum um ca. 23 % niedriger als die gemessene Wärmeleitfähigkeit. Zusätzlich verschwindet die Magnetfeldabhängigkeit von  $\kappa$ . Bei der folgenden Analyse und Diskussion der Messergebnisse werden nur die via Gleichung 5.1 korrigierten Wärmeleitfähigkeitsdaten für  $CaV_2O_5$  und  $MgV_2O_5$  berücksichtigt. In der Abbildung 5.16 sind die korrigierten Wärmeleitfähigkeitskurven von  $CaV_2O_5$  und  $MgV_2O_5$  zusammen aufgetragen, um einen besseren Vergleich zu ermöglichen. Man beobachtet, dass beide Wärmeleitfähigkeitskurven im Tieftemperaturbereich (ab ca. 15 K) und eventuell auch bei  $T > 300$  K fast zusammenfallen. Die Wärmeleitfähigkeit von  $MgV_2O_5$  ist im gesamten Temperaturbereich deutlich niedriger als die von  $CaV_2O_5$ . Die ziemlich niedrigen Absolutwerte von  $\kappa$  in beiden Systeme sind gewöhnlich für polykristalline Proben.

Wie schon erwähnt, deutet der Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit von  $CaV_2O_5$  auf eine hauptsächlich phononische Wärmeleitfähigkeit hin. Der Vergleich der Abbildungen 5.4 und 5.5 zeigt, dass  $MgV_2O_5$  und  $CaV_2O_5$  fast die gleiche Kristallstruktur besitzen. Ihre Wärmeleitfähigkeiten weisen dennoch unterschiedliche Temperaturverläufe auf. Das ergibt sich möglicherweise aus der Tatsache, dass die beiden Systeme unterschiedliche Spinlücken besitzen. Aufgrund der kleinen Spinlücke ( $\Delta \simeq 20$  K) von  $MgV_2O_5$ , im Gegensatz zu  $CaV_2O_5$ , das eine viel größere Spinlücke besitzt ( $\Delta \simeq 600$  K), sollten dann die Phononen in  $MgV_2O_5$  viel stärker als in  $CaV_2O_5$  an den magnetischen Anregungen streuen und somit eine stärkere Unterdrückung der Wärmeleitfähigkeit in  $MgV_2O_5$  bewirken. Um dieses Szenario zu bestätigen, wurde die Analyse der Wärmeleitfähigkeitsdaten von  $CaV_2O_5$  und  $MgV_2O_5$  durch das Debye-Modell für die phononische Wärmeleitfähigkeit [1, 49–52], das schon im Abschnitt 2.3.1 vorgestellt wurde, durchgeführt. Dabei wurden die Gleichungen



**Abbildung 5.17:** Berechnete spezifische Wärme der magnetischen Anregungen  $C_s/Nk_B$  von  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  (grüne Quadrate) und  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  (rote Kreise) in Abhängigkeit von der Temperatur. Dabei ist  $N$  die Anzahl der Spins und  $k_B$  die Boltzmann-Konstante.

**Tabelle 5.1:** Feste Parameter für die Debye-Fits der Wärmeleitfähigkeit von  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  und  $\text{MgV}_2\text{O}_5$ .

Parameter	$\text{CaV}_2\text{O}_5$	$\text{MgV}_2\text{O}_5$
$\Theta_D$ (K)	350	350
$\frac{N}{V}$ ( $10^{28} \text{ m}^{-3}$ )	8.0	7.9
$v_{\text{ph}}$ ( $\text{m s}^{-1}$ )	2731	2740
$L$ ( $10^{-5} \text{ m}$ )	1.0	1.0

2.27, 2.28, 2.29 und 2.30 benutzt.

Die Gleichung 2.29, die die gesamte Streurrate der Phononen darstellt, lautet für  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  und  $\text{MgV}_2\text{O}_5$

$$\tau_{\Sigma}^{-1} = \tau_{\text{bd}}^{-1} + \tau_{\text{ptd}}^{-1} + \tau_{\text{ld}}^{-1} + \tau_{\text{um}}^{-1} + \tau_{\text{sl}}^{-1}. \quad (5.2)$$

Die magnetische spezifische Wärme  $C_s$  von  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  und  $\text{MgV}_2\text{O}_5$ , die in die Spin-Gitter-Streurate  $\tau_{\text{sl}}^{-1} = F\omega^4 T^2 C_s$  eingeht, wurde via Quantum Monte Carlo-Berechnungen, nach der Methode von Beard und Wiese [114] ermittelt [115] und ist in der Abbildung 5.17 zu sehen. Aufgrund der kleineren Spinlücke durchläuft  $C_s$  von  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  ein Maximum bei tieferen Temperaturen, als bei  $C_s$  von  $\text{CaV}_2\text{O}_5$ .

Die festen Parameter, die in den Gleichungen 2.27, 2.28, 5.2 und 2.30 eingesetzt wurden, sind in der Tabelle 5.1 aufgelistet. Für die Debye-Temperatur wurde sowohl für  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  als auch für  $\text{MgV}_2\text{O}_5$   $\Theta_D = 350 \text{ K}$  eingesetzt. Dieser Wert entspricht ungefähr der Debye-Temperatur  $\Theta_D = 336 \text{ K}$  von  $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ , das isostrukturell zu beiden Systemen ist [116]. Für die charakteristische Probenlänge  $L$  wurde jeweils  $L = 10^{-5} \text{ m}$  eingesetzt, eine Länge,

**Tabelle 5.2:** Parameter für die Debye-Fits der Wärmeleitfähigkeit von  $CaV_2O_5$ . Die minimale mittlere phononische freie Weglänge  $\ell_{\min}$  ist ungefähr gleich groß mit der Gitterkonstante  $c$  von  $CaV_2O_5$ .

Parameter	Fit 1	Fit 2
$D$ ( $10^{-3}$ )	5.8	5.9
$P$ ( $10^{-43} \text{ s}^3$ )	5.9	5.8
$B$ ( $10^{-17} \text{ s K}^{-1}$ )	3.5	3.7
$b$	3.6	3.5
$\ell_{\min}$ (Å)	5.2	5.2

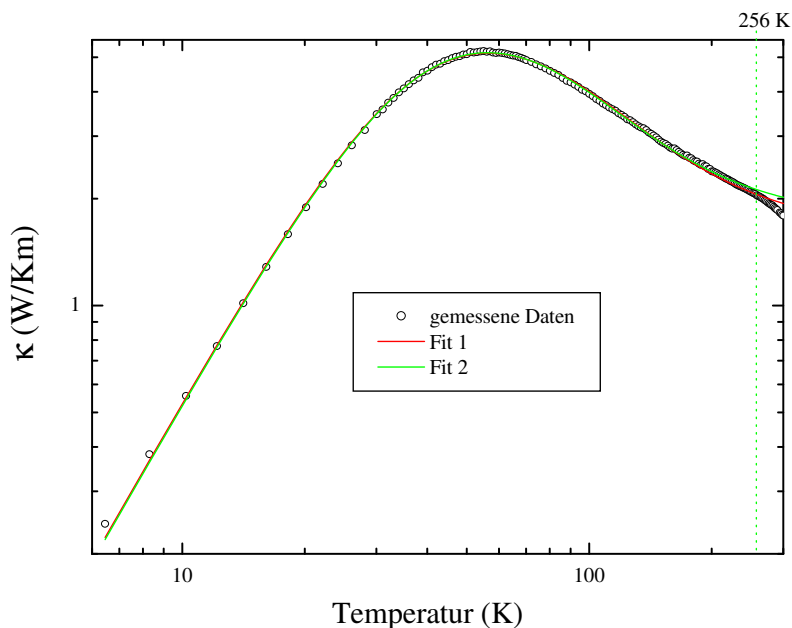
die die typische Korngröße bei Polykristallen darstellt<sup>3</sup>.

Die Wärmeleitfähigkeitsdaten von  $CaV_2O_5$  wurden mit Hilfe von zwei Debye-Fits (Fit 1 und Fit 2) angepasst (siehe Abbildung 5.18). Die zugehörigen Parameter für die diversen Streuraten der Phononen sind in der Tabelle 5.2 aufgelistet. Man sieht, dass beide Debye-Fits ohne den Beitrag der Spin-Gitter-Streuung in der gesamten Streuraten der Phononen zustande gekommen sind (der Parameter  $F$  wurde während des Fits auf Null gesetzt). Beim Fit 1 (rote Kurve in der Abbildung 5.18) wurden alle Messdaten der Wärmeleitfähigkeit von  $CaV_2O_5$  einbezogen. Die dadurch erzielte Anpassung war fast im gesamten Temperaturbereich sehr gut. Aufgrund der Tatsache, dass die plötzliche starke Senkung von  $\kappa$  ab ca. 256 K als messtechnischen Ursprungs interpretiert wurde, führte man einen weiteren Debye-Fit (Fit 2; grüne Kurve in der Abbildung 5.18) durch, der allerdings nur auf die Wärmeleitfähigkeitsdaten von  $CaV_2O_5$  bis ca. 256 K angesetzt wurde. Die Anpassung, die dadurch erzielt wurde, war auch sehr gut.

Im Fall von  $MgV_2O_5$  wurden sogar fünf unterschiedliche Debye-Fits durchgeführt. Die zugehörigen Parameter für die diversen Streuraten der Phononen bei den Debye-Fits an den Wärmeleitfähigkeitsdaten von  $MgV_2O_5$  sind in der Tabelle 5.3 aufgelistet. Die ersten drei Debye-Fits (Fit 1, Fit 2 und Fit 3) sind in der Abbildung 5.19 zusammen mit der gemessenen Wärmeleitfähigkeit von  $MgV_2O_5$  aufgetragen. Fit 1, Fit 2 und Fit 3 wurden ohne den Beitrag der Spin-Gitter-Streuung in der gesamten Streuraten der Phononen durchgeführt (der Parameter  $F$  wurde während der Fits auf Null gesetzt). Fit 1 (rote Kurve) wurde unter Berücksichtigung aller Wärmeleitfähigkeitsmessdaten erzielt. Es ergab sich eine mittelmäßige Anpassung an die experimentellen Daten. Aus diesem Grund, wurden Fit 2 (grüne Kurve) und Fit 3 (blaue Kurve) an selektierten Wärmeleitfähigkeitsmessdaten von  $MgV_2O_5$  durchgeführt. Fit 2 (bzw. Fit 3) wurde an den Messdaten von  $\kappa$  bis ca. 256 K (bzw. 160 K) realisiert. Die beiden dadurch erzielten Anpassungen an den Wärmeleitfähigkeitsdaten von  $MgV_2O_5$  waren nicht optimal, wie aus der Abbildung 5.19 zu ersehen ist. Die besten Resultate erreichte Fit 3, allerdings nur innerhalb des ausgewählten Temperaturbereiches bis ca. 160 K.

Bei den beiden letzten Debye-Fits (Fit 4 und Fit 5) an den Wärmeleitfähigkeitsdaten von  $MgV_2O_5$  wurden für die Parameter  $D$ ,  $P$ ,  $B$  und  $b$  die erzielten Werte aus dem Fit 2 von  $CaV_2O_5$  als feste Parameter benutzt. Fit 4 (cyan Kurve) und Fit 5 (magenta Kurve) sind

<sup>3</sup>Es wurden auch Debye-Fits durchgeführt, bei denen  $L$  als freier Fitparameter eingesetzt wurde. Die Anpassung durch diese Fits an den experimentellen Wärmeleitfähigkeitsdaten war jedoch nicht viel besser als die, die durch den hier beschriebenen Fits (mit  $L$  als festem Fitparameter) erzielt wurde. Außerdem ergaben diese Debye-Fits unrealistische Werte für  $L$  in der Größenordnung von  $10^{-6}$  bis  $10^{-8}$  m.



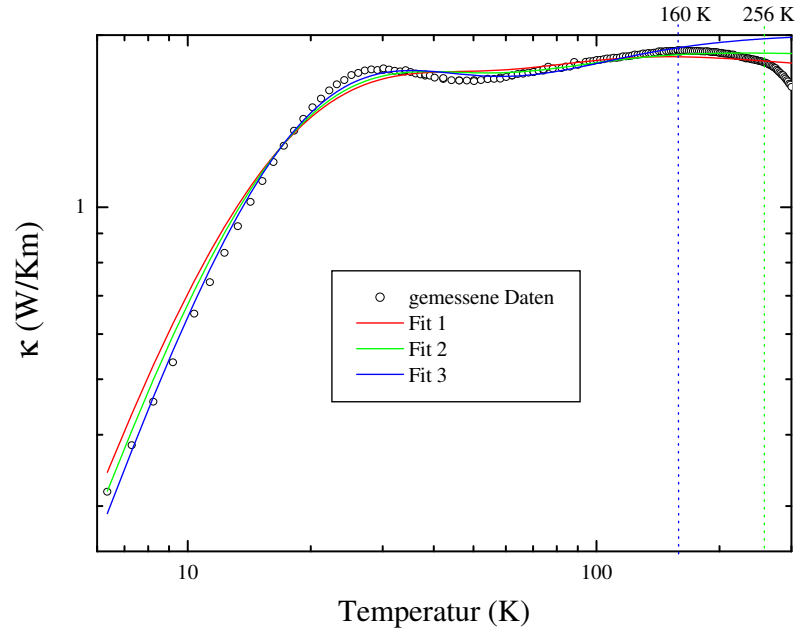
**Abbildung 5.18:** Gemessene Wärmeleitfähigkeit von  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  (schwarze Kreise) und die beiden Debye-Fits. Bei Fit 1 (rote Kurve) wurden alle Wärmeleitfähigkeitsdaten berücksichtigt. Bei Fit 2 (grüne Kurve) jedoch, erfolgte die Anpassung nur auf die Messdaten von  $\kappa$  bis ca. 256 K.

**Tabelle 5.3:** Parameter für die Debye-Fits der Wärmeleitfähigkeit von  $\text{MgV}_2\text{O}_5$ . Die unterstrichenen Parameterwerte sind festgelegt und wurden durch den jeweiligen Fit nicht angepasst. Die minimale mittlere phononische freie Weglänge  $\ell_{\min}$  ist ungefähr doppelt so groß wie die Gitterkonstante  $b$  von  $\text{MgV}_2\text{O}_5$ .

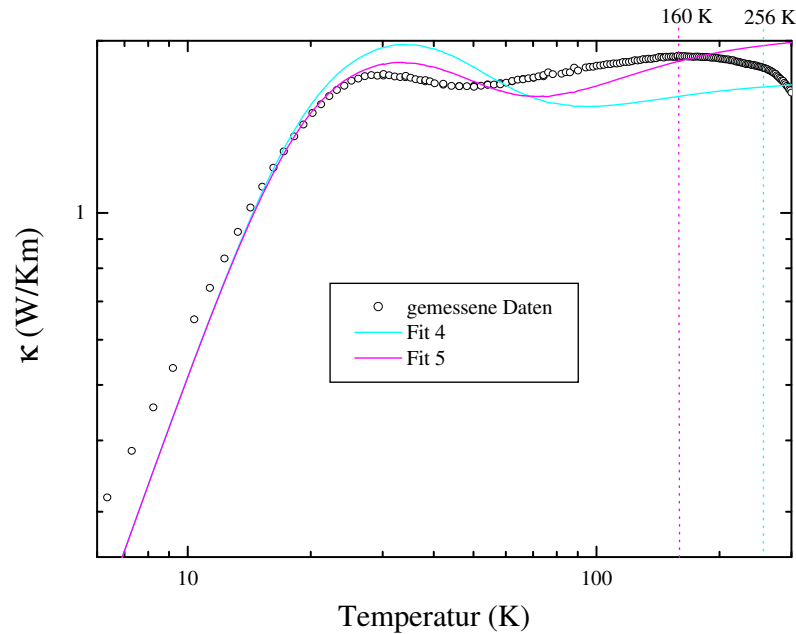
Parameter	Fit 1	Fit 2	Fit 3	Fit 4	Fit 5
$D$ ( $10^{-3}$ )	3.1	3.5	4.0	<u>5.9</u>	<u>5.9</u>
$P$ ( $10^{-43} \text{ s}^3$ )	101.8	785.0	54.4	<u>5.8</u>	<u>5.8</u>
$B$ ( $10^{-17} \text{ s K}^{-1}$ )	4.7	5.8	7.3	<u>3.7</u>	<u>3.7</u>
$b$	9.4	8.7	8.3	<u>3.5</u>	<u>3.5</u>
$F$ ( $10^{-45} \text{ s}^3 \text{ K}^{-2}$ )	0	0	0	3.1	3.8
$\ell_{\min}$ (Å)	5.6	6.1	6.7	5.2	6.8

in der Abbildung 5.20 zu sehen. Fit 4 (bzw. Fit 5) wurde für die experimentellen Daten bis ca. 256 K (bzw. 160 K) durchgeführt. Beide Debye-Fits ergaben einen endlichen Wert (ungleich Null) für den Parameter  $F$ , der die Spin-Gitter-Streuung repräsentiert (siehe Tabelle 5.3). Die Anpassung an die experimentellen Daten durch Fit 5 und vor allem Fit 4 war aber schlechter als die, die durch die vorherigen drei Fits (vorerst Fit 3) erzielt wurde, obwohl diese keinen Spin-Gitter-Streuungsterm in der gesamten Streurate der Phononen brauchten.





**Abbildung 5.19:** Gemessene Wärmeleitfähigkeit von  $MgV_2O_5$  (schwarze Kreise) und die drei ersten Debye-Fits. Bei Fit 1 (rote Kurve) wurden alle Wärmeleitfähigkeitsdaten berücksichtigt. Bei Fit 2 (grüne Kurve) und Fit 3 (blaue Kurve) erfolgte jedoch die Anpassung nur an die Messdaten von  $\kappa$  bis ca. 256 K (bzw. 160 K).



**Abbildung 5.20:** Gemessene Wärmeleitfähigkeit von  $MgV_2O_5$  (schwarze Kreise) und die beiden letzten Debye-Fits. Bei Fit 4 (cyan Kurve) und Fit 5 (magenta Kurve) erfolgte die Anpassung nur an die Messdaten von  $\kappa$  bis ca. 256 K (bzw. 160 K). In beiden Debye-Fits wurden die Parameter  $D$ ,  $P$ ,  $B$  und  $b$  mit den durch Fit 2 für  $CaV_2O_5$  erzielten Werten als feste Parameter eingesetzt.

## Fazit

Zusammenfassend kann man aus den Messungen der Wärmeleitfähigkeit an  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  und  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  und den zugehörigen Debye-Fits behaupten, dass beide Systeme eine hauptsächlich phononische Wärmeleitfähigkeit aufweisen. Die besten Debye-Fits an den Wärmeleitfähigkeitsdaten der beiden Substanzen wurden erzielt, ohne den Spin-Gitter-Streuungsterm in der gesamten Streurate der Phononen einbeziehen zu müssen. Diese Tatsache widerspricht aber der anfänglichen Annahme, dass die unterschiedlich starke Spin-Gitter-Streuung (aufgrund der verschiedenen Spinlücken) die Unterdrückung der Wärmeleitfähigkeit in  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  bewirkt. Speziell für  $\text{MgV}_2\text{O}_5$ , könnte man dann aufgrund der schlechten Anpassung der Debye-Fits an die experimentellen Wärmeleitfähigkeitsdaten, behaupten, dass ein Teil von  $\kappa$  in diesem System magnetischen Ursprungs ist. Die Gegebenheit jedoch, dass es sich hier bei beiden Systemen nur um Polykristalle handelt, macht eine Aussage über den Einfluss magnetischer Anregungen auf die Wärmeleitfähigkeit von  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  und  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  fast unmöglich.

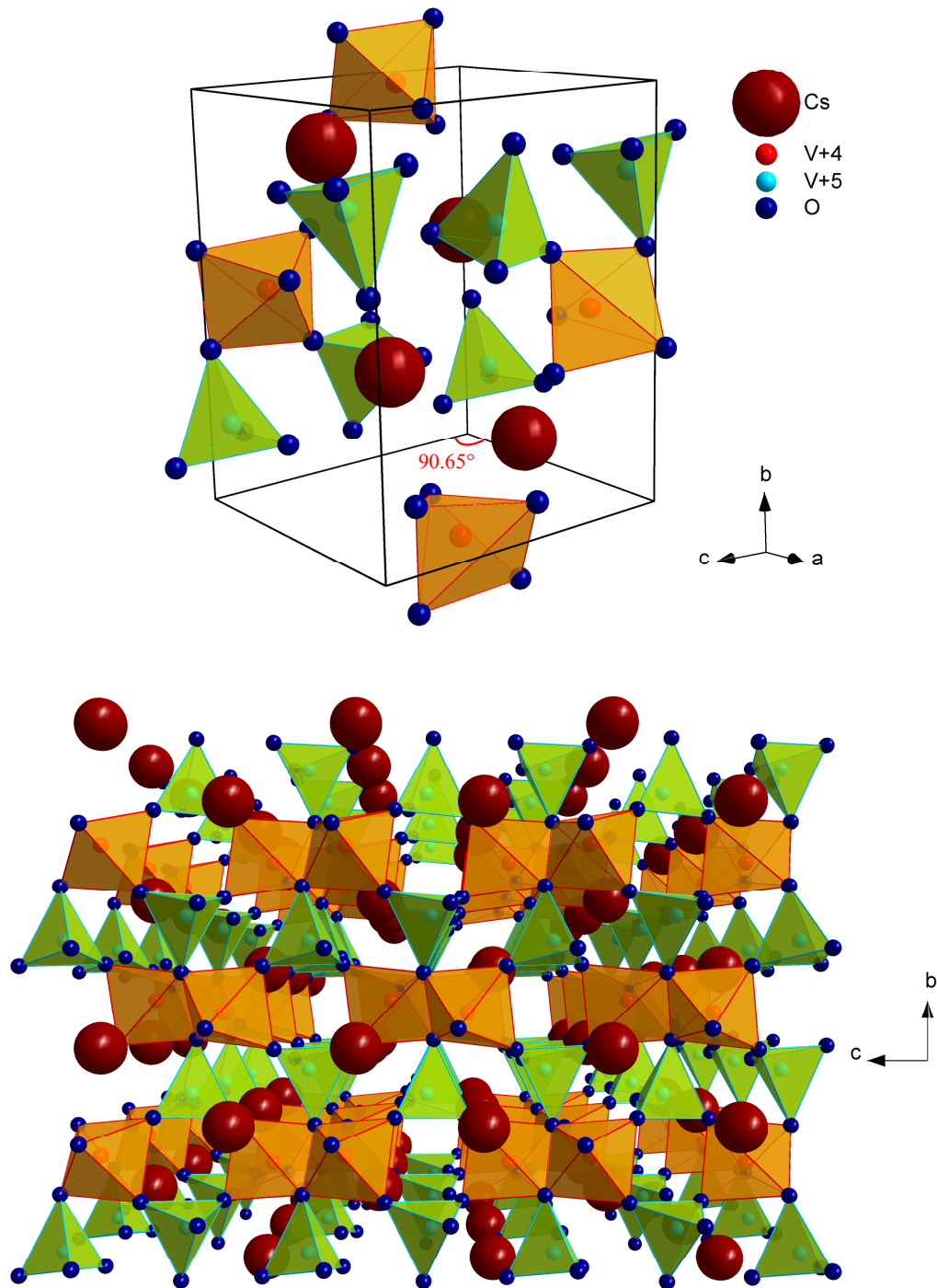
### 5.1.2 $\text{CsV}_2\text{O}_5$

Das System  $\text{CsV}_2\text{O}_5$  ist etwas unterschiedlich zu  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  und  $\text{MgV}_2\text{O}_5$ . Während bei den im vorherigen Abschnitt behandelten zweibeinigen Spinleitern das Vanadium-Ion nur in der Konfiguration  $3d^1$  ( $\text{V}^{4+}$ ) vorkommt, ist im Fall von  $\text{CsV}_2\text{O}_5$  das Vanadium-Ion in der Kristallstruktur sowohl in der Konfiguration  $3d^1$  ( $\text{V}^{4+}$ ) als auch in der Konfiguration  $3d^0$  ( $\text{V}^{5+}$ ) präsent.

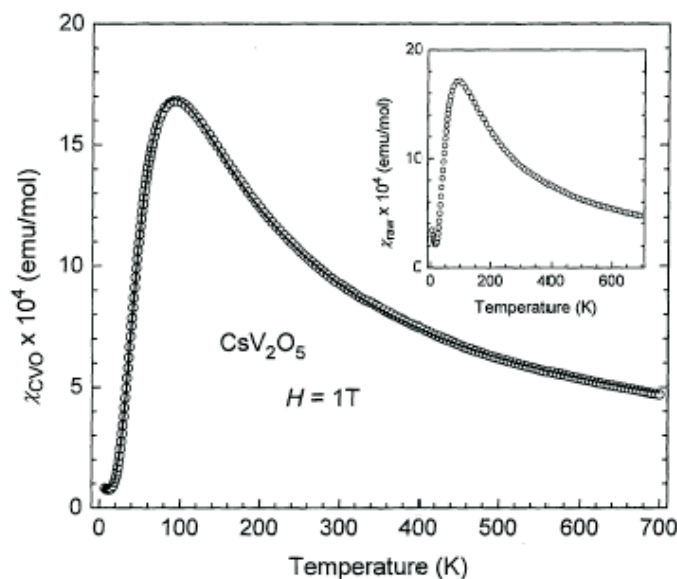
Die Kristallstruktur von  $\text{CsV}_2\text{O}_5$  ist monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  ( $C_{2h}^5$ ) mit den Gitterkonstanten  $a = 7.02 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.9 \text{ \AA}$  und  $c = 7.78 \text{ \AA}$ . Der Winkel  $\beta$  (zwischen  $a$  und  $c$ ) beträgt  $90.65^\circ$  [117].  $\text{CsV}_2\text{O}_5$  ist auch schichtweise aufgebaut. Die Cäsium-Ionen befinden sich zwischen den Schichten. Das Vanadium-Ion bildet hier im Gegensatz zu  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  und  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  zwei unterschiedliche Polyeder mit Sauerstoff-Ionen. Das erste Polyeder ist eine verzerrte quadratische  $\text{VO}_5$ -Pyramide ähnlich wie beim  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  und  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  und das zweite ein  $\text{VO}_4$ -Tetraeder (siehe Abbildung 5.21). Die  $\text{VO}_5$ -Pyramide enthält das magnetische  $\text{V}^{4+}$  und das  $\text{VO}_4$ -Tetraeder enthält das unmagnetische  $\text{V}^{5+}$ . Zwei  $\text{VO}_5$ -Pyramiden teilen sich eine Kante, so dass die beiden Apex-Sauerstoffe in entgegengesetzte Richtungen zeigen. Die verbleibenden Sauerstoffe des  $\text{VO}_5$ -Pyramiden-Paares werden mit  $\text{VO}_4$ -Tetraedern geteilt. Die Schichten in  $\text{CsV}_2\text{O}_5$  werden also gebildet durch diese doppelquadratischen  $\text{VO}_5$ -Pyramiden, die mit den  $\text{VO}_4$ -Tetraedern verbunden sind und breiten sich etwas verkippt entlang der  $bc$ -Ebene aus<sup>4</sup>. In  $\text{CsV}_2\text{O}_5$  bilden also die magnetischen  $\text{V}^{4+}\text{O}_5$ -Pyramiden ein Dimer statt Leitern wie im  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  und  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  und diese Dimere werden durch die unmagnetischen  $\text{V}^{5+}\text{O}_4$ -Tetraeder voneinander isoliert.

Die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  von  $\text{CsV}_2\text{O}_5$  in Abhängigkeit von der Temperatur wurde von Isobe et al. gemessen [120] und ist in Abbildung 5.22 zu sehen.  $\chi$  zeigt ein Maximum bei ca. 90 K. Der Anstieg von  $\chi$  unterhalb von 20 K wurde interpretiert als Folge der Existenz von Verunreinigungen und/oder freier Ionen, verursacht durch Defekte. Die Annahme, dass es sich bei  $\text{CsV}_2\text{O}_5$  um ein System handelt, das isolierte Dimere beinhaltet und folglich einen Singulett-Grundzustand besitzt, wurde bekräftigt durch die Anpassung der gemessenen Suszeptibilität an die berechnete Suszeptibilität für  $S = 1/2$ -Heisenberg-Dimere [121]. Die Anpassung war sehr gut und ergab eine Austauschkonstante innerhalb

<sup>4</sup>Die Struktur von  $\text{CsV}_2\text{O}_5$  ist ähnlich der des besser untersuchten  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  (VOPO) [118, 119] wenn man die  $\text{P}^{5+}\text{O}_4$ -Tetraeder und die  $\text{V}^{4+}\text{O}_5$ -Pyramiden in VOPO mit den  $\text{V}^{5+}\text{O}_4$ -Tetraedern und den  $\text{V}^{4+}\text{O}_5$ -Pyramiden in  $\text{CsV}_2\text{O}_5$  identifiziert.



**Abbildung 5.21:** Elementarzelle (*oben*) und Kristallstruktur (*unten*) von  $CsV_2O_5$ . Die stärkere Verzerrung der  $VO_5$ -Pyramiden im Vergleich zu  $CaV_2O_5$  und  $MgV_2O_5$  ist ersichtlich. Die  $VO_5$ -Pyramiden-Paare breiten sich entlang der kristallographischen  $c$ -Achse aus und werden durch  $VO_4$ -Tetraeder verbunden, so dass es zu einer schichtweise aufgebauten Struktur kommt, die etwas verkippt zur  $bc$ -Ebene liegt. Die Caesium-Atome befinden sich zwischen den Schichten.



**Abbildung 5.22:** Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von  $\text{CsV}_2\text{O}_5$ , abgeleitet aus der gemessenen Suszeptibilität durch Subtraktion des Beitrages der Verunreinigungen. Die durchgezogene Kurve zeigt eine Anpassung mittels einer Gleichung für das  $S = 1/2$ -Heisenberg-Dimer-Modell mit  $J = 146$  K und  $g = 1.8$ . Das *Inset* zeigt die gemessene magnetische Suszeptibilität von  $\text{CsV}_2\text{O}_5$ . Aus [96, 120].

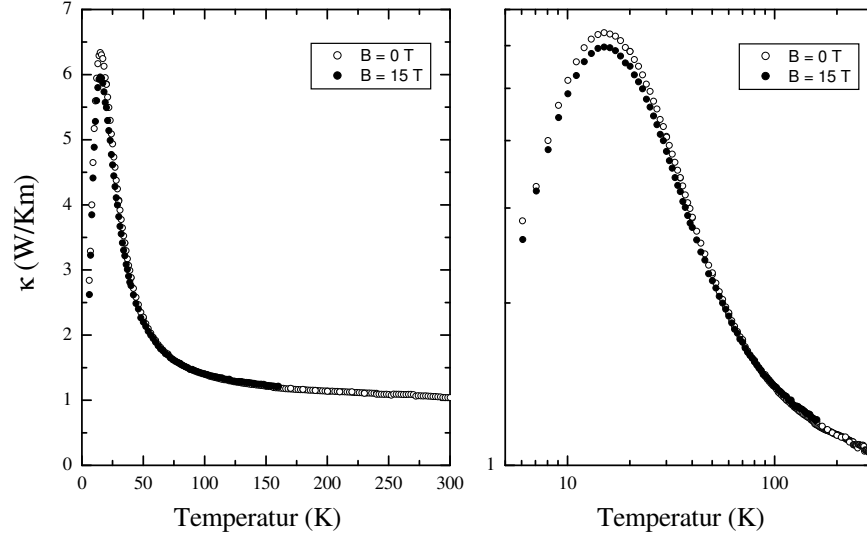
der Dimere von  $J = 146$  K und einen Landé-Faktor von  $g = 1.8$ . Die Spinlücke wurde durch Kernspinresonanzmessungen zu  $\Delta = 160$  K ermittelt [96].

Vor kurzem analysierten Valenti et al. die Bandstruktur von  $\text{CsV}_2\text{O}_5$  und erstellten eine weitere Anpassung der gemessenen Suszeptibilität im Modell einer alternierenden  $S = 1/2$ -Heisenberg-Spinkette [122]. Die Ergebnisse zeigten, dass die magnetische Kopplung zwischen den Dimeren nicht vernachlässigbar ist. Dementsprechend kamen die Autoren zu der Schlussfolgerung, dass es sich bei  $\text{CsV}_2\text{O}_5$  eher um eine alternierende  $S = 1/2$ -Heisenberg-Spinkette mit schwacher Wechselwirkung zwischen den Ketten als um ein isoliertes Dimer-System handelt. Die Autoren sind jedoch der Meinung, dass die magnetische Struktur von  $\text{CsV}_2\text{O}_5$  kann nicht eindeutig aufgrund der magnetischen Suszeptibilität bestimmt werden. Man braucht noch zusätzliche Informationen. In dieser Hinsicht wären Elektronenspinresonanzmessungen an  $\text{CsV}_2\text{O}_5$  sehr hilfreich, da man dadurch den Landé-Faktor  $g$  bestimmen und so die Suszeptibilitätsmessungen ergänzen könnte.

### Wärmeleitfähigkeitsmessungen an $\text{CsV}_2\text{O}_5$

Es wurde die Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit an einem Polykristall von  $\text{CsV}_2\text{O}_5$  untersucht. Auch dieses Pellet wurde von der Arbeitsgruppe von Professor Masahiko Isobe, aus dem Institut für Festkörperphysik der Universität von Tokyo (Japan), hergestellt. Die Abmessungen der für die Wärmeleitfähigkeitsmessung verwendeten Probe betragen  $(1.8 \times 1.3 \times 1.4)$  mm<sup>3</sup>.

Der Strahlungsbeitrag bezüglich des Probenheizers und der Probe zur gemessenen Wärmeleitfähigkeit wurde auch hier mittels Gleichung 4.6 berechnet und von den gemessenen Daten abgezogen. Der Strahlungsbeitrag macht sich ab ca. 160 K bemerkbar und verur-



**Abbildung 5.23:** Wärmeleitfähigkeit von  $CsV_2O_5$  als Funktion der Temperatur im Nullfeld und im Magnetfeld von 15 T. Im *linken* Diagramm sind die entsprechenden Größen linear und im *rechten* logarithmisch aufgetragen.

sacht bei ca. 300 K eine Zunahme von ungefähr 9 % der „wahren“ Wärmeleitfähigkeit der Probe.

In der Abbildung 5.23 ist die Wärmeleitfähigkeit, aufgetragen als Funktion der Temperatur, im Nullfeld und in einem Magnetfeld von 15 T zu sehen.  $\kappa$  zeigt ein Maximum bei ca. 15 K. Im weiteren Temperaturbereich nimmt sie stetig ab. Es wurde auch eine Magnetfeldabhängigkeit von  $\kappa$  beobachtet, die Tatsache aber, dass die Unterdrückung der Wärmeleitfähigkeit in einem Magnetfeld von 15 T nur 5 % beträgt und sich somit innerhalb der Toleranz der Thermoelementeichung befindet, macht sie vernachlässigbar klein.

Unglücklicherweise wurde auch bei dieser Messung ein Probenheizer mit Kupfer-Zuleitungen verwendet. Der Vergleich zwischen der gemessenen und der mittels der Gleichung 5.1 abgeschätzten Wärmeleitfähigkeit von  $CsV_2O_5$  ist in der Abbildung 5.24 wiedergegeben. Sowohl bezüglich des Absolutwertes als auch bezüglich der Magnetfeldabhängigkeit von  $\kappa$  kann man keinen deutlichen Unterschied erkennen. Nichtsdestotrotz werden bei der Diskussion der Messergebnisse nur die via Gleichung 5.1 korrigierten Wärmeleitfähigkeitsdaten für  $CsV_2O_5$  berücksichtigt.

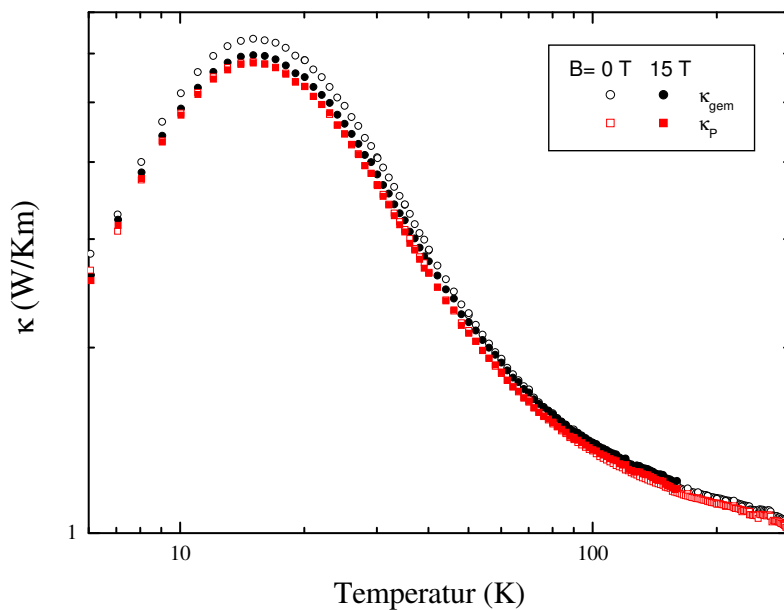
Die Analyse der Wärmeleitfähigkeitsdaten von  $CsV_2O_5$  wird auch hier durch das Debye-Modell für die phononische Wärmeleitfähigkeit [1, 49–52], welches schon im Abschnitt 2.3.1 vorgestellt wurde, durchgeführt. Dabei wurden die Gleichungen 2.27, 2.28, 2.29 und 2.30 benutzt.

Die Gleichung 2.29, die die gesamte Streurrate der Phononen darstellt lautet für  $CsV_2O_5$

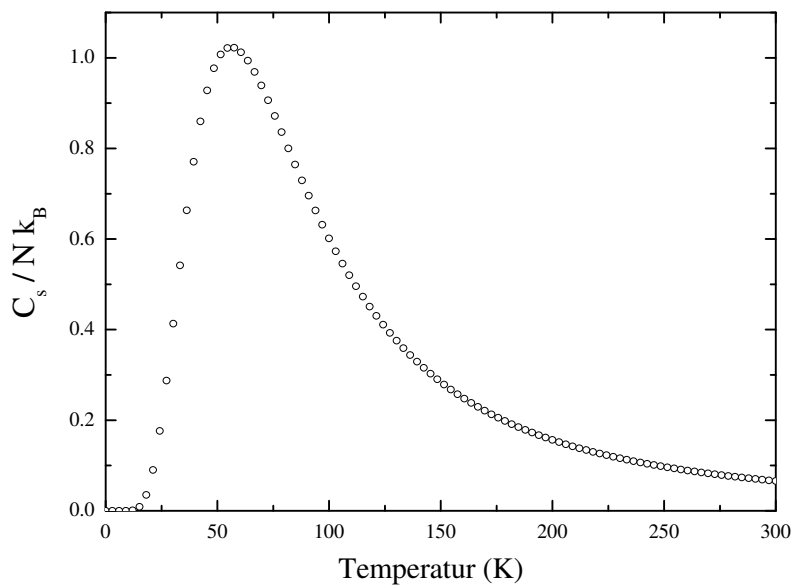
$$\tau_{\Sigma}^{-1} = \tau_{bd}^{-1} + \tau_{ptd}^{-1} + \tau_{ld}^{-1} + \tau_{um}^{-1} + \tau_{sl}^{-1}. \quad (5.3)$$

Die magnetische spezifische Wärme  $C_s$  von  $CsV_2O_5$ , die in die Spin-Gitter-Streurate  $\tau_{sl}^{-1} = F\omega^4 T^2 C_s$  eingeht, wurde aus der Energie eines Zwei-Niveau-Systems von isolierten Dimeren mit einer Spinlücke  $\Delta = 160$  K berechnet und ist in der Abbildung 5.25 zu sehen.

Die festen Parameter, die in den Gleichungen 2.27, 2.28, 5.3 und 2.30 eingesetzt wurden, sind in der Tabelle 5.4 aufgelistet. Für die Debye Temperatur wurde  $\Theta_D = 350$  K, wie auch



**Abbildung 5.24:** Gemessene ( $\kappa_{\text{gem}}$ ) und via Gleichung 5.1 abgeschätzte ( $\kappa_{\text{P}}$ ) Wärmeleitfähigkeit von  $\text{CsV}_2\text{O}_5$  als Funktion der Temperatur im Nullfeld und in einem Magnetfeld von 15 T.



**Abbildung 5.25:** Berechnete spezifische Wärme der magnetischen Anregungen  $C_s/Nk_B$  von  $\text{CsV}_2\text{O}_5$  in Abhängigkeit von der Temperatur. Dabei ist  $N$  die Anzahl der Spins und  $k_B$  die Boltzmann-Konstante.

bei den anderen Polykristallen der Vanadate ( $\text{CaV}_2\text{O}_5$  und  $\text{MgV}_2\text{O}_5$ ), eingesetzt. Für die charakteristische Probenlänge  $L$  wurde auch für diesen Polykristall  $L = 10^{-5}$  m eingesetzt, eine Länge, die die gewöhnliche Korngröße bei Polykristallen darstellt<sup>5</sup>.

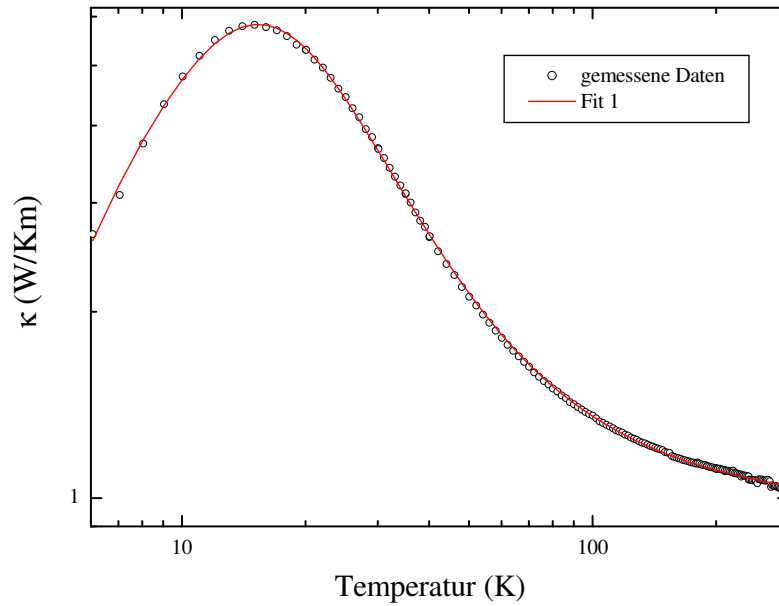
<sup>5</sup>Es wurden auch hier Debye-Fits durchgeführt, bei denen  $L$  als freier Fitparameter eingesetzt wurde.

**Tabelle 5.4:** Feste Parameter für die Debye-Fits der Wärmeleitfähigkeit von  $CsV_2O_5$ .

Parameter	$CsV_2O_5$
$L$ ( $10^{-5}$ m)	1.0
$\Theta_D$ (K)	350
$\frac{N}{V}$ ( $10^{28}$ m $^{-3}$ )	5.9
$v_{ph}$ (m s $^{-1}$ )	3024

**Tabelle 5.5:** Parameter für das Debye-Fit (Fit 1) der Wärmeleitfähigkeit von  $CsV_2O_5$ . Die minimale mittlere phononische freie Weglänge  $\ell_{min}$  ist ungefähr halb so groß wie die Gitterkonstante  $c$  von  $CsV_2O_5$ .

Parameter	Fit 1
$D$ ( $10^{-5}$ )	7.6
$P$ ( $10^{-42}$ s $^3$ )	6.5
$B$ ( $10^{-17}$ s K $^{-1}$ )	8.1
$b$	6.1
$\ell_{min}$ (Å)	4.0

**Abbildung 5.26:** Gemessene Wärmeleitfähigkeit von  $CsV_2O_5$  (schwarze Kreise) und Fit 1 (rote Kurve). Das Debye-Fit ergibt eine überragende Anpassung an die experimentellen Wärmeleitfähigkeitsdaten von  $CsV_2O_5$ .

In der Abbildung 5.26 ist der Debye-Fit (Fit 1) zusammen mit den experimentellen Wärme-

Die Anpassung durch diese Fits an den experimentellen Wärmeleitfähigkeitsdaten war jedoch auch nicht viel besser als die, die durch den hier beschriebenen Fits (mit  $L$  als festem Fitparameter) erzielt wurde. Außerdem ergaben diese Debye-Fits unrealistische Werte für  $L$  in der Größenordnung von  $10^{-6}$  bis  $10^{-8}$  m.

leitfähigkeitsdaten von  $\text{CsV}_2\text{O}_5$  aufgetragen. Man sieht, dass Fit 1 eine optimale Anpassung an die gemessenen Daten ergibt. Fit 1 wurde ohne den Beitrag der Spin-Gitter-Streuung in der gesamten Streurate der Phononen durchgeführt (der Parameter  $F$  wurde während der Fits auf Null gesetzt). Die übrigen freien Fitparameter, die Fit 1 ergab, sind in der Tabelle 5.5 aufgelistet.

### Fazit

Die hervorragende Anpassung des Debye-Fits (Fit 1) an die experimentellen Wärmeleitfähigkeitsdaten von  $\text{CsV}_2\text{O}_5$  weist auf eine hauptsächlich phononische Wärmeleitfähigkeit in diesem System hin.

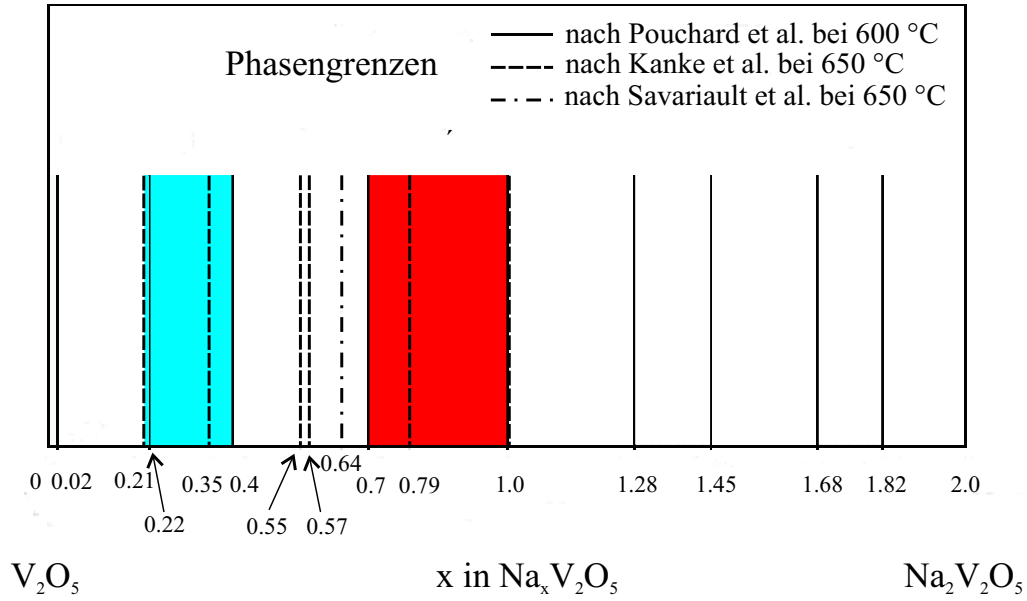
## 5.2 $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$

Das System  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  ist das meist untersuchte Mitglied der Familie der Vanadate. Der Grund dafür war die Vermutung, dass es sich beim  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  um das zweite anorganische Spin-Peierls-System handeln könnte, dessen Übergangstemperatur  $T_C \simeq 34$  K viel höher ist als die des  $\text{CuGeO}_3$  (14 K), das als erstes anorganisches Spin-Peierls-System klassifiziert wurde [123], und auch höher als alle organischen Spin-Peierls-Verbindungen außer  $\text{TiOCl}$ , das ein  $T_C \simeq 67$  K aufweist [124–127].

In der  $\alpha'$ -Phase von  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  kann das Na-Ion Stöchiometriewerte zwischen  $x = 0.7$  und  $x = 1$  annehmen (siehe Abbildung 5.27). Die Kristallstruktur von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  wurde anfangs als orthorhombisch in der Raumgruppe  $P2_1mn$  ( $C_{2v}^7$ ) bestimmt, die nicht zentrosymmetrisch ist. In dieser Struktur existieren zwei inäquivalente Vanadiumplätze, die mit jeweils  $\text{V}^{4+}$  ( $3d^1$ ) und  $\text{V}^{5+}$  ( $3d^0$ ) besetzt sein sollten [128]. Aktuellere Forschungen haben jedoch gezeigt, dass sich die orthorhombische Struktur in der Raumgruppe  $Pmmn$  ( $D_{2h}^{13}$ ) mit Gitterkonstanten  $a = 11.30$  Å,  $b = 3.61$  Å und  $c = 4.80$  Å befindet, die eine Zentrosymmetrie aufweist (siehe Abbildung 5.28). In dieser Struktur sind die Vanadiumplätze äquivalent und besitzen somit eine homogene Valenz von nominell  $+4.5$  [129, 130]. Die Kristallstruktur besteht aus Doppel-Ketten von verzerrten  $\text{VO}_5$  Pyramiden, die durch die Sauerstoffe zweier Kanten verbunden sind. Die Ketten verlaufen entlang der kristallographischen  $b$ -Achse und sind durch das Sauerstoff einer Ecke entlang der kristallographischen  $a$ -Achse miteinander verknüpft. So bilden sich zweibeinige Spinleitern in der kristallographischen  $ab$ -Ebene, allerdings mit nur einem Elektron pro Sprosse ( $\frac{1}{4}$ -gefüllte Spinleiter). Die Spinleitern in der Hochtemperaturphase ( $T > 34$  K) von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  sind in den Abbildungen 5.29 und 5.28 zu sehen. Die Spinleiterschichten werden entlang der kristallographischen  $c$ -Achse ohne direkte V-O-V Verbindung gestapelt. Die Na-Atome sind zwischen den Schichten lokalisiert.  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  ist also isostrukturell zur halbgefüllten zweibeinigen Spinleiter  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  (siehe Abbildung 5.4).

Die beschriebene Struktur spiegelt allerdings nur die Hochtemperatur (HT)-Phase ( $T > 34$  K) von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  wider, die auffallende Unterschiede zur Tieftemperatur (TT)-Phase ( $T < 34$  K) zeigt. Sowohl die Struktur der HT- als auch der TT-Phase von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  wurde in den letzten zehn Jahren intensiv untersucht, was durch eine große Anzahl von Veröffentlichungen dokumentiert ist. Wie schon erwähnt, wurde ursprünglich aufgrund von Messungen der magnetischen Suszeptibilität vermutet, dass das System einen Spin-Peierls-Übergang bei  $T_C \simeq 34$  K durchläuft [96, 135, 136]. Wie man in der Abbildung 5.30 sehen kann, durchläuft die magnetische Suszeptibilität bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur ein breites Maximum, das durch das Modell einer eindimen-

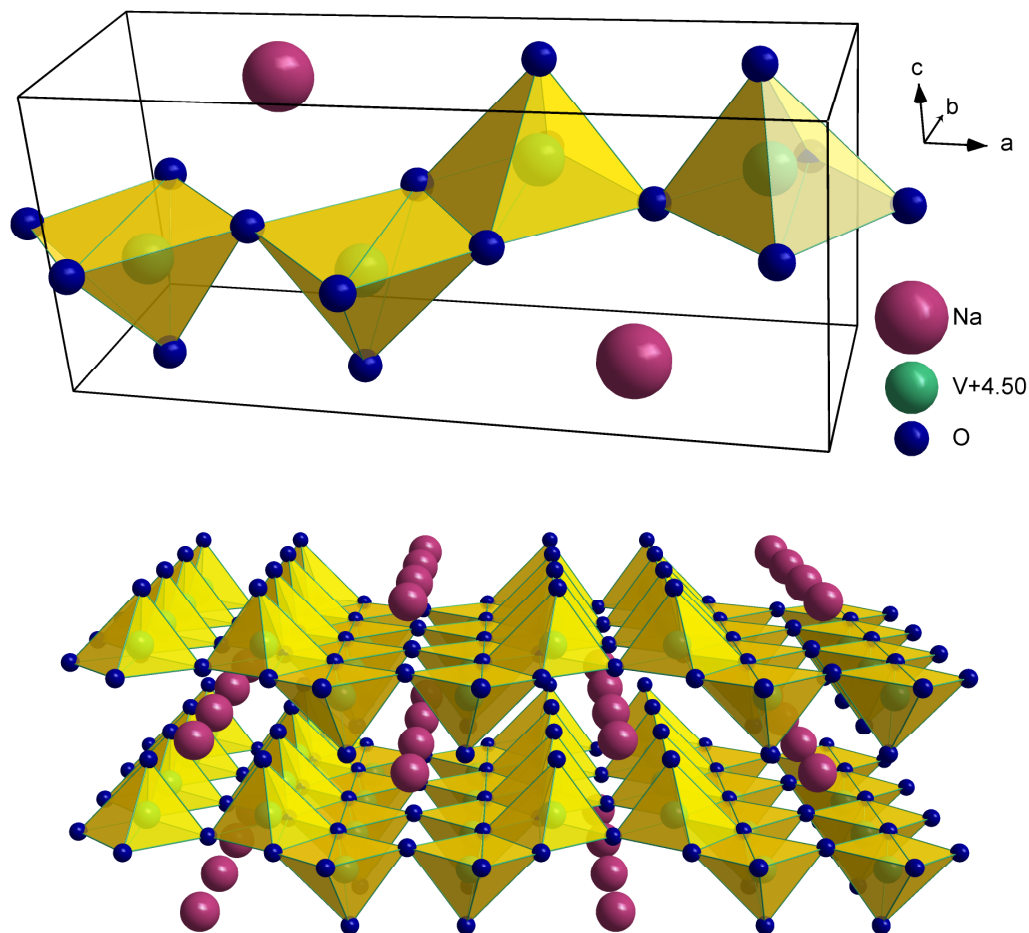




**Abbildung 5.27:** Phasendiagramm von polykristallinem  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  für  $0 \leq x < 2$  bei fester Temperatur nach Pouchard et al. [131], Kanke et al. [132] und Savariault et al. [133]. Die rote und blaue Fläche kennzeichnet jeweils den Na-Dotierungsbereich für die  $\alpha'$ - und  $\beta$ -Phase (wird im Unterkapitel 5.4 besprochen) von  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ . Nach [134].

sionalen  $S = 1/2$ -Spinkette beschrieben werden kann und nimmt anschließend unterhalb  $T_C \simeq 34$  K rasch ab. Dieser Verlauf von  $\chi$  ist typisch für ein Spin-Peierls-System wie man es auch in [123] für  $\text{CuGeO}_3$  beobachtet hat. Die Vermutung, dass  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  auch eine Spin-Peierls-Verbindung ist, wurde zusätzlich bestärkt durch die anfänglich angegebene  $P2_1mn$ -Symmetrie der Kristallstruktur [128], so dass Isobe und Ueda von Ketten aus  $\text{V}^{4+}$ -Ionen entlang der kristallographischen  $b$ -Achse ausgingen, die von unmagnetischen  $\text{V}^{5+}$ -Ketten voneinander getrennt sind. Bei  $T < 34$  K sollte dann dem Spin-Peierls-Szenario zufolge eine Dimerisierung der  $\text{V}^{4+}$ -Ionen entlang der Ketten erfolgen, wodurch eine Spinlücke im Anregungsspektrum entsteht.

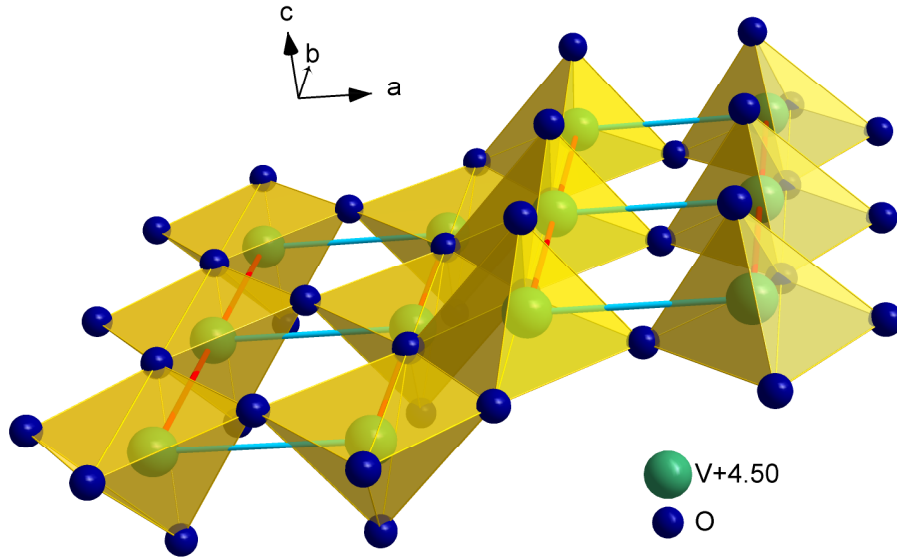
Diese Theorie hat sich aber nicht lange gehalten. Sehr bald erkannte man, dass der magnetische Übergang bei  $T_C \simeq 34$  K in  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ , wenn überhaupt, kein gewöhnlicher Spin-Peierls-Übergang ist. Hinweise dafür lieferten anfangs Röntgendiffraktionsmessungen, in denen man zwar sehen konnte, dass in der TT-Phase von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  eine Verdoppelung der Elementarzelle in Kettenrichtung ( $b$ -Achse) erfolgt, wie es für Spin-Peierls-Systeme üblich ist, aber gleichzeitig konnte man auch eine Erhöhung der Periodizität in beiden Richtungen senkrecht dazu ( $2 \times 2 \times 4$  Überstruktur) beobachten [137]. Die Bildung dieser Überstruktur bei tiefen Temperaturen passte nicht zum Spin-Peierls-Szenario. Ein weiterer Beleg für die Widerlegung der Spin-Peierls-Hypothese gab die heute etablierte  $Pmmn$ -Symmetrie der HT-Phase von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ , die gleichwertige Vanadiumplättze ( $\text{V}^{4.5+}$ ) impliziert und so der eindimensionalen Spinanordnung von  $\text{V}^{4+}$ -Ketten, innerhalb derer der Spin-Peierls-Übergang zustandekommen sollte, widerspricht. Smolinski et al. postulierten mittels Bandstrukturechnungen, dass die Spins in der HT-Phase von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  nicht mehr an einzelnen Vanadium-Ionen lokalisiert sind, sondern sich innerhalb der V-O-V-Molekülorbitale der Leitersprossen befinden [129]. Zusätzliche Anzeichen dafür, dass der magnetische Übergang nicht einem Spin-Peierls-Übergang entspricht, lie-



**Abbildung 5.28:** Elementarzelle (*oben*) und Kristallstruktur (*unten*) der Hochtemperaturphase ( $T > 34$  K) von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ . Man erkennt die  $\text{VO}_5$ -Pyramiden und die alternierenden Leitern entlang der kristallographischen  $b$ -Achse (siehe auch Abbildung 5.29). Die Pyramiden verbinden sich miteinander über ihre Kanten und Ecken und sind entlang der Sprossen der Leitern (kristallographische  $a$ -Achse) verkippt, ähnlich wie bei  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  (siehe Abbildung 5.4). Die Natrium-Atome befinden sich zwischen den Leitern.

ferte die Magnetfeldabhängigkeit der Übergangstemperatur mittels Messungen der elastischen Konstante  $C_{22}$  [138], der spezifischen Wärme [139] und der Magnetisierung [140]. Die Magnetfeldabhängigkeit von  $T_C$  ist viel geringer (ca. 5 mal kleiner) als theoretisch für ein Spin-Peierls-System erwartet wird [141, 142]. Auch der Quotient  $\frac{2\Delta}{k_B T_C}$ , der durch die Bestimmung der Spinlücke  $\Delta \simeq 100$  K ermittelt wird [137, 143–146], ist bei  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  fast doppelt so groß wie bei allen anderen bekannten organischen und anorganischen Spin-Peierls-Systemen ( $\frac{2\Delta}{k_B T_C} \simeq 3.53$ ). Darüber hinaus ist die Entropieänderung beim Phasenübergang höher als die, die man für einen gewöhnlichen Spin-Peierls-Übergang erwartet [139, 143, 147]. Schließlich zeigt die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  entlang der Leiterbeine ( $b$ -Achse) auch einen unterschiedlichen Verlauf als das  $\kappa$  von  $\text{CuGeO}_3$  [116, 148–151].

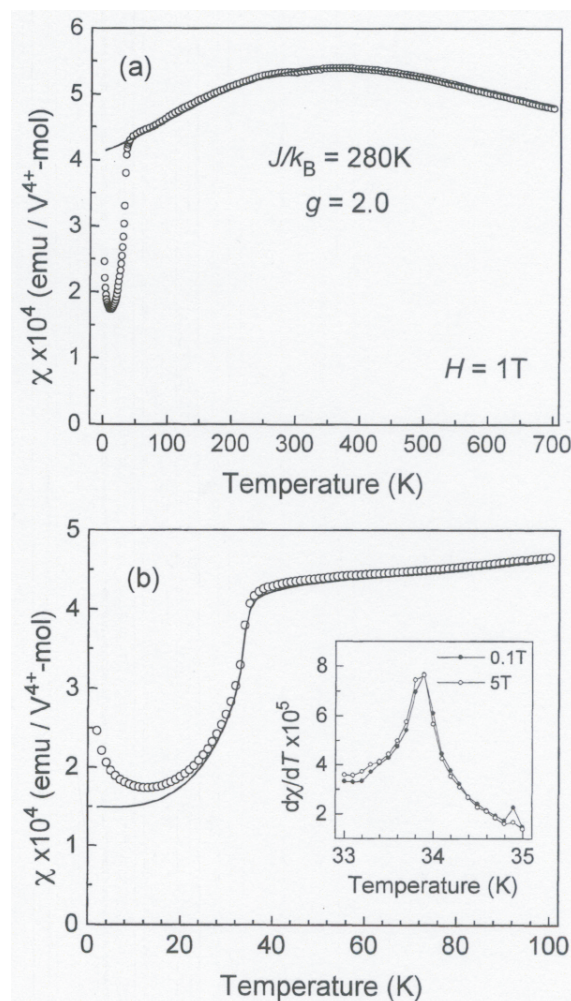
Mittlerweile war also klar, dass der Übergang bei  $T_C \simeq 34$  K in  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  kein gewöhnlicher Spin-Peierls-Übergang ist. Basierend auf Messungen der thermischen Ausdehnung und der spezifischen Wärme behaupteten Köppen et al. sogar, dass zwei Übergänge eng



**Abbildung 5.29:** Die Spinleiter in der Hochtemperaturphase ( $T > 34$  K) von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ .

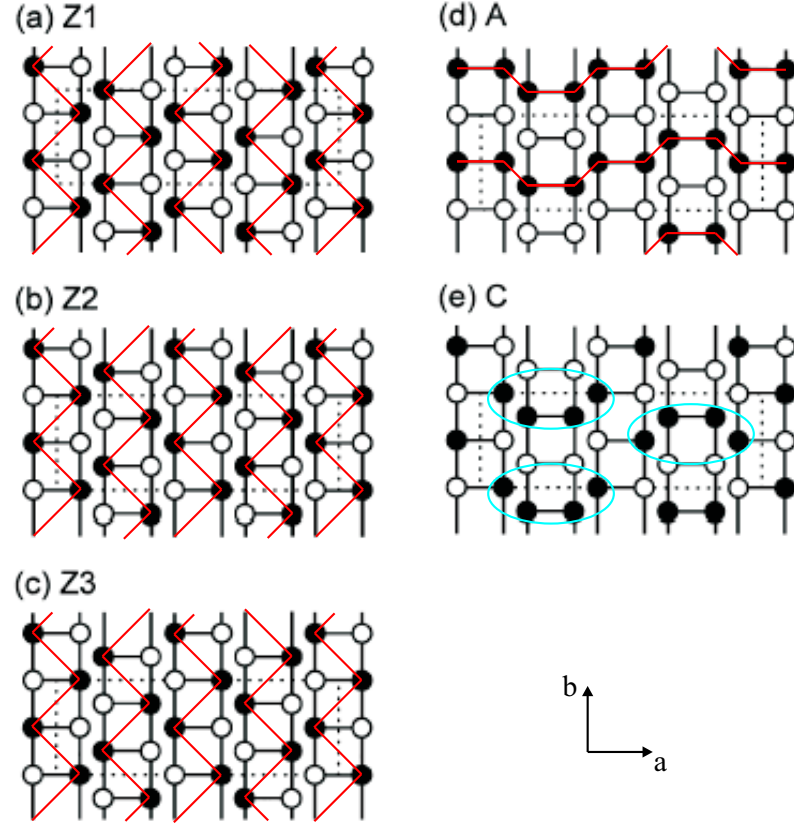
beieinander vorliegen [143]. Der erste Übergang findet bei  $T \simeq 32.7$  K statt und wurde als Phasenübergang zweiter Ordnung interpretiert, der Ähnlichkeiten mit einem Spin-Peierls-Übergang zeigt. Der zweite bei  $T \simeq 33$  K ist ein Phasenübergang erster Ordnung, der mit einer strukturellen Änderung assoziiert wird (was man auch als Ladungsordnung auffassen könnte). Diese Theorie der zwei Übergänge beruhte allerdings auch auf die zwingende Voraussetzung der Existenz von  $S = 1/2$ -Spinketten in  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ . Diese Anforderung stand jedoch im Widerspruch zur magnetischen Struktur der HT-Phase, die fast zeitgleich bestimmt wurde [129, 152].

Im Gegensatz zur HT-Phase von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ , war es zu dieser Zeit noch nicht gelungen, die TT-Phase detaillierter zu bestimmen. Bis zu diesem Zeitpunkt war nur bekannt, dass bei  $T < 34$  K sich eine  $2a \times 2b \times 4c$ -Überstruktur ereignet [137], wobei  $a$ ,  $b$  und  $c$  die Gitterkonstanten der HT-Phase von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  sind. Im Jahr 1998 ist es dann Ohama et al. gelungen durch  $^{51}\text{V}$ -Kernspinresonanzmessungen zu zeigen, dass in der TT-Phase eine Ladungsordnung mit zwei inäquivalenten Vanadiumplätzen ( $\text{V}^{4+}$  und  $\text{V}^{5+}$ ) vorliegt [146]. Kurz danach wurde die Struktur der TT-Phase von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  der Raumgruppe  $Fmm2$  ( $C_{2v}^{18}$ ) zugeordnet [153, 154], in der das Vanadium-Ion in sogar drei unterschiedlichen Oxidationsstufen vorkommt ( $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$  und  $\text{V}^{4.5+}$ ). Diese Behauptung stand jedoch nicht nur zu den Ergebnissen der  $^{51}\text{V}$ -Kernspinresonanzmessungen [146] im Widerspruch, sondern auch zu den Resultaten resonanter Röntgenstreuungsexperimente [155].  $^{23}\text{Na}$ -Kernspinresonanzmessungen haben außerdem gezeigt, dass in der TT-Phase acht unabhängige Na-Plätze existieren [156], im Gegensatz zu den sechs Na-Plätzen, die die Raumgruppe  $Fmm2$  voraussetzt. Allen war es mittlerweile bewusst, dass beim Übergang zur TT-Phase von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  zwei Ereignisse stattfinden: Erstens öffnet sich eine Spinlücke, ähnlich wie in einem Spin-Peierls-System und zweitens erfolgt eine Ladungsordnung in den Leitersprossen. Wie sieht aber die Ladungs- und Spinverteilung der TT-Phase von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  aus? Ohama et al. haben fünf unterschiedliche Ladungsordnungsmodelle vorgeschlagen, abgeleitet aus Untergruppen von  $Fmm2$ , die mit den  $^{23}\text{Na}$ -Kernspinresonanzmessungen verträglich waren [156].



**Abbildung 5.30:** *Oben:* Magnetische Suszeptibilität von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ , gemessen in einem magnetischen Feld von 1 T. Die durchgezogene Kurve repräsentiert die magnetische Suszeptibilität, berechnet aus einem eindimensionalen  $S = 1/2$ -Heisenberg-Modell. *Unten:* Magnetische Suszeptibilität von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  im Temperaturbereich von 2 K bis 100 K. Die durchgezogene Kurve stellt  $\chi$  nach der Subtraktion des Curie-Beitrages der Verunreinigungen dar. Das *Inset* zeigt Auftragungen von  $d\chi/dT$  gegen  $T$ . Aus [135].

In der Abbildung 5.31 sind die diversen Ladungsordnungsmuster in der  $ab$ -Ebene der TT-Phase von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  zu sehen. Die ersten drei Muster zeigen Zig-Zag-Ketten von  $\text{V}^{4+}$ -Ionen entlang der kristallographischen  $b$ -Achse, das vierte Muster zeigt abwechselnde Ketten von  $\text{V}^{4+}$ - und  $\text{V}^{5+}$ -Ionen entlang der kristallographischen  $a$ -Achse und das fünfte Muster besteht aus Vier- $\text{V}^{4+}$ -Ionen-Clustern. Die Autoren favorisierten die Zig-Zag-Ketten-Muster, da diese energetisch günstiger wären. Die Zig-Zag-Ladungsordnung der  $\text{V}^{4+}$ -Ionen in der  $ab$ -Ebene wurde auch von anderen Gruppen als das wahrscheinlichste Ladungsordnungsmuster der TT-Phase von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  postuliert [108, 157, 158]. Andere Gruppen behaupteten jedoch, dass die Ladungsordnung in der TT-Phase auf den Beinen der Leitern erfolgen sollte, so dass sich lineare  $\text{V}^{4+}$ -Ketten getrennt von unmagnetischen  $\text{V}^{5+}$ -Ketten bilden [159, 160]. Suaud und Lepetit behaupteten sogar, ausgehend von ihren quantenchemischen Berechnungen, dass Ladungs- und Spinordnung unterschiedlich stark

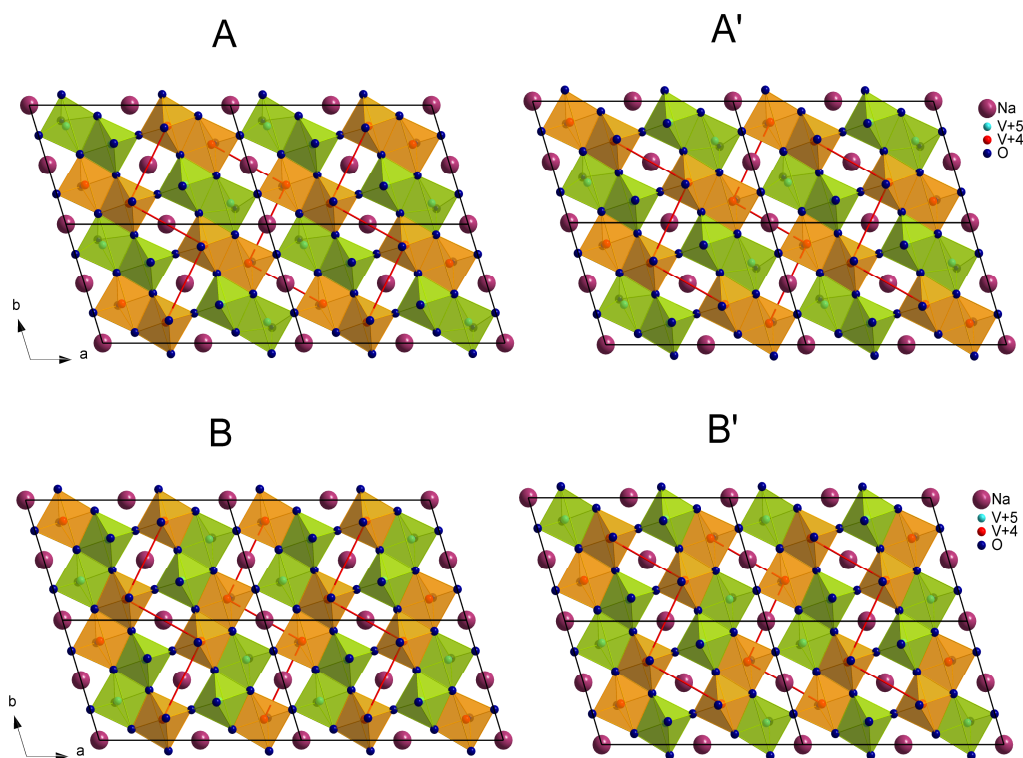


**Abbildung 5.31:** Mögliche Ladungsordnungsmuster in einer Ebene des Trellis-lattice ( $ab$ -Ebene von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ ). Volle bzw. offene Kreise repräsentieren die  $\text{V}^{4+}$ - bzw.  $\text{V}^{5+}$ -Ionen. Die gestrichelten schwarzen Linien zeigen die Elementarzellen. (a), (b) und (c) zeigen Zig-Zag-Ladungsordnungsmuster entlang der kristallographischen  $b$ -Achse. (d) zeigt ein Ladungsordnungsmuster, das aus alternierenden Ketten entlang der kristallographischen  $a$ -Richtung besteht. Die roten Linien zeigen die Ausbreitung der Zig-Zag-Ketten der  $\text{V}^{4+}$ -Ionen in der Ebene. In (e) sind dann vier- $\text{V}^{4+}$ -Ionen-Cluster (umrandet durch die blauen Ellipsen) als mögliches Ladungsordnungsmuster zu sehen. Nach [156].

beim Übergang zur TT-Phase von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  erfolgen [161]. Laut dieser Autoren tritt beim Phasenübergang nur eine schwache Ladungsumverteilung auf, während die Verschiebung der Spins viel größer ist, hauptsächlich vermittelt durch die Brückensauerstoff-Ionen, die unter dem Phasenübergang eine Verrückung erfahren.

Im Jahr 2002 dann, haben Sawa et al. via Röntgendiffraktionsmessungen eine Aufspaltung des in der HT-Phase beobachteten (020) Bragg-Peaks beim Übergang zur TT-Phase festgestellt [162, 163]. Aufgrund dieser Beobachtung wurde die Struktur der TT-Phase von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  als monoklin festgelegt, im Gegensatz zur bis zu diesem Zeitpunkt behaupteten Struktur  $Fmm2$  ( $C_{2v}^{18}$ ), die orthorhombisch ist. Die neue Raumgruppe  $A112$  ( $C_2^3$ ) besitzt eine Elementarzelle mit Gitterkonstanten  $a = 11.879 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.179 \text{ \AA}$  und  $c = 19.03 \text{ \AA}$  und  $\gamma = 107.59^\circ$  (Winkel zwischen  $a$  und  $b$ ). Die neuen Gitterkonstanten ( $a$ ,  $b$  und  $c$ ) der TT-Phase ergeben sich aus den Gitterkonstanten der HT-Phase ( $a_{\text{HT}}$ ,  $b_{\text{HT}}$  und  $c_{\text{HT}}$ ) folgendermaßen:  $\vec{a} = \vec{a}_{\text{HT}} - \vec{b}_{\text{HT}}$ ,  $\vec{b} = 2\vec{b}_{\text{HT}}$  und  $\vec{c} = 4\vec{c}_{\text{HT}}$ . Die neue Struktur ist in Einklang mit der Existenz von zwei Oxidationsstufen ( $\text{V}^{4+}$  und  $\text{V}^{5+}$ ) und einer Zig-Zag-Ladungsordnung innerhalb einer Leiter für die Vanadium-Ionen und folglich konsistent





**Abbildung 5.32:** Die vier möglichen Zig-Zag Ladungsordnungsmuster  $A$ ,  $A'$ ,  $B$  und  $B'$  der Vanadium-Ionen in der  $ab$ -Ebene der Tieftemperaturphase ( $T < 34$  K) von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ . Die Parallelogramme und die roten Linien repräsentieren jeweils die Elementarzellen (jeweils vier Elementarzellen pro Ladungsordnungsmuster sind eingezeichnet) und die Zig-Zag-Ketten der  $\text{V}^{4+}$ -Ionen.

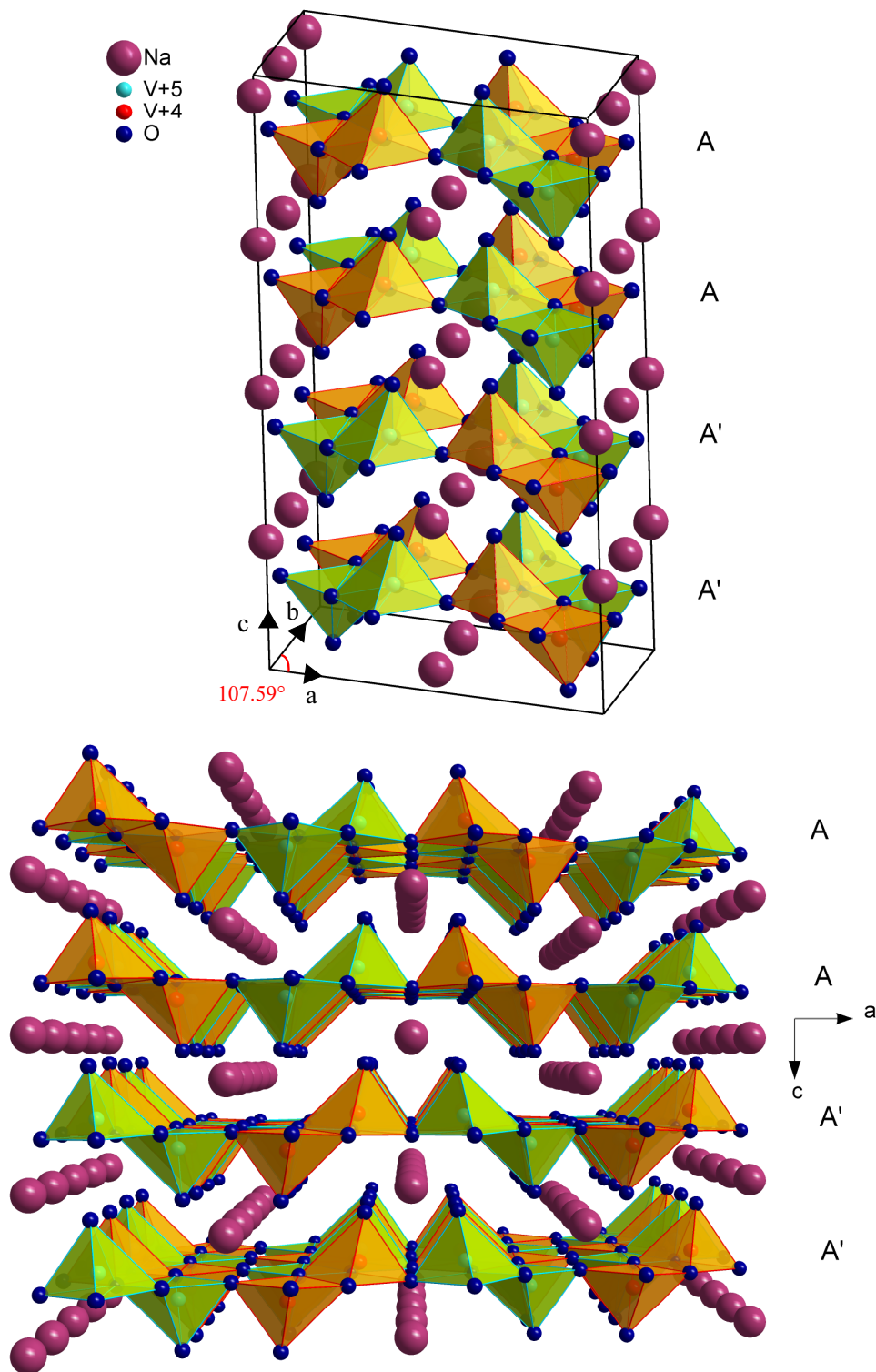
mit allen experimentellen Befunden. Innerhalb der Raumgruppe  $A112$  ( $C_2^3$ ) existieren vier mögliche Ladungsordnungsmuster  $A$ ,  $A'$ ,  $B$  und  $B'$  der Vanadium-Ionen in der  $ab$ -Ebene (siehe Abbildung 5.32).

Das Elektron, das in der HT-Phase von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  gleich verteilt zu zwei Vanadium-Ionen innerhalb einer Sprosse gehörte, lokalisiert in der TT-Phase nur auf einem der beiden Vanadium-Ionen, so dass innerhalb einer Leiter eine Zig-Zag-Ladungsordnung entsteht. Innerhalb der vier Ladungsordnungsmuster haben alle Leitern diese Zig-Zag-Ladungsordnung der Vanadium-Ionen. Die Muster  $A(A')$  und  $B(B')$  unterscheiden sich in der räumlichen Anordnung der  $\text{V}^{4+}$ - und  $\text{V}^{5+}$ -Ionen von zwei benachbarten Leitern.  $A$  bzw.  $B$  ist um  $b/2$  verschoben entlang der  $b$ -Richtung im Vergleich zu  $A'$  bzw.  $B'$ . Aufgrund der Vervierfachung der Gitterkonstante  $c$  beim Übergang zur TT-Phase, ist die Bestimmung der richtigen Stapelfolge der  $ab$ -Ebenen mittels der vier verfügbaren Ladungsordnungsmuster sehr wichtig für die einheitliche Erklärung der beobachteten physikalischen Eigenschaften von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ . Die Raumgruppe  $A112$  ( $C_2^3$ ) lässt nur zwei Stapelfolgen zu, nämlich  $ABA'B'$  und  $AAA'A'$ . Die eindeutige Bestimmung der richtigen Stapelfolge benötigt im idealen Fall eine eindomänige Probe. Sawa et al. bestimmten die Stapelfolge zu  $ABA'B'$  durch ihre Röntgendiffraktionsmessungen an einer zweidomänigen Probe von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  [162]. Vor kurzem haben Ohwada et al. resonante Röntgenstreuungsexperimente auch an einer zweidomänigen Probe von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  durchgeführt [164]. Die Anpassung ihrer Messergebnisse mittels zweier Modelle, die die zwei unterschiedlichen Stapelfolgen  $ABA'B'$  und  $AAA'A'$

entsprechen, lieferte eine viel bessere Übereinstimmung für das Modell, das eine  $AAA'A'$ -Stapelfolge voraussetzte. Somit sind Ohwada et al. der Meinung, dass die Struktur der TT-Phase von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  endlich eindeutig bestimmt worden ist (siehe Abbildung 5.33). Diese Aussage wurde zusätzlich bekräftigt durch die Tatsache, dass die  $AAA'A'$ -Stapelfolge die auch von Ohwada et al. beobachteten so genannten „devil’s staircase“-artigen strukturellen Phasenübergänge in der TT-Phase von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  unter hohem Druck [165, 166], bei denen sich schnell aufeinanderfolgend eine ganze Reihe von unterschiedlichen Überstrukturvektoren  $q_c \cdot \vec{c}$  ausbilden, erklären kann. Dies erfolgt durch die Rechtfertigung der Anwendung des  $ANNI$  (axial next nearest neighbor ising)-Modells [167] in  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  unter der Voraussetzung, dass die Ising-Spins den Ladungsordnungsmustern  $A(\uparrow)$  und  $A'(\downarrow)$  entsprechen [168].

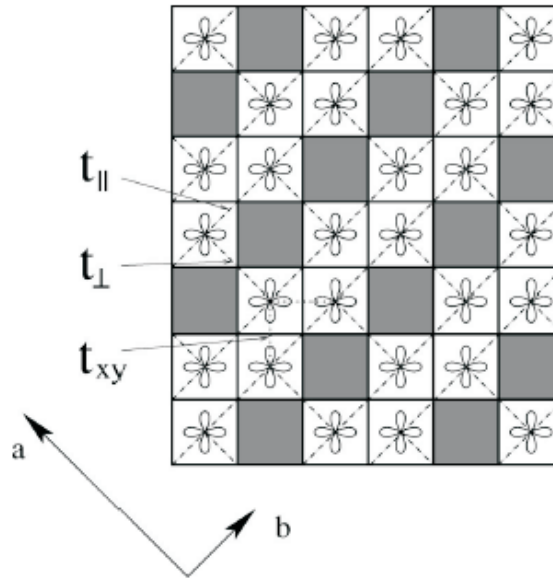
Wir betrachten jetzt die elektronische Struktur von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  etwas ausführlicher. Smolinski et al. berechneten die Energiebänder der HT-Phase mit Hilfe der density-functional theory (DFT) [129]. Koo und Whangbo berechneten auch die Energiebänder durch die extended Hückel molecular orbital (EHMO)-Methode [108] (siehe Abbildung 5.6). Die Energiebandaufspaltung wurde schließlich auch durch LDA-Bandstrukturechnungen bestimmt [169, 170]. Bei allen Berechnungen liegen die  $3d_{xy}$ -Bänder des Vanadium-Ions energetisch am tiefsten. Diese Bänder sind wiederum aufgespalten, was auf eine starke Wechselwirkung innerhalb einer  $\text{V-O}_{Br}\text{-V}$ -Sprosse zurückgeführt wird ( $\text{O}_{Br}$  bezeichnet das Brückensauerstoff-Ion in der Mitte der Sprosse). Die Aufspaltung erfolgt durch Hybridisierung der  $3d_{xy}$ -Orbitale der Vanadium-Ionen mit den  $2p_y$ -Orbitalen der Brückensauerstoff-Ionen. Es entstehen dadurch bindende und antibindende Zustände. Die vom Natrium abgegebenen Elektronen besetzen die tiefsten, die bindenden,  $d_{xy}$ -Bänder, die dadurch zur Hälfte gefüllt werden. In reinen LDA-Rechnungen schneidet die Fermienergie diese Bänder, was das System als Metall ausweist. Das experimentell beobachtete isolierende Verhalten kommt zustande durch Korrelationseffekte, die zu einer Ladungslücke führen. Durch LDA+U-Rechnungen, d.h. unter Berücksichtigung einer kurzreichweitigen Coulombabstoßung  $U$  spalten die vorher noch die Fermienergie kreuzenden Bänder in unterhalb des Fermi-niveaus besetzte und oberhalb des Fermi-niveaus unbesetzte auf. Aufgrund der besonderen orbitalen Struktur fand Smolinski et al., dass die diagonalen übernächsten Nachbarn Hüpfamplituden  $t_\perp$  und  $t_\parallel$  viel größer sind als der nächste Nachbar Hüpfamplitude  $t_{xy}$  (siehe Abbildung 5.34). Die Autoren haben sie auf  $t_\perp \simeq 0.38$  eV,  $t_\parallel \simeq 0.17$  eV und  $t_{xy} \simeq 0.012$  eV berechnet. Die starke Anisotropie der Leitern wurde auch durch andere theoretische Methoden, wie der exakten Diagonalisierung im Rahmen von  $t$ - $j$ - $V$ -Modellen auf einem Trellis-lattice, angewandt auf Clustern bestätigt [160, 171–173].

$\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  ist ein System von zweibeinigen Spinleitern aus Vanadium-Ionen mit einem Elektron pro Sprosse, das einen bindenden Zustand der Energie  $-t_\perp$  besetzt. Bei starker onsite-Coulomb-Abstoßung ( $U \simeq 2.8$  eV) ist der Energieaufwand um ein Elektron zu einer benachbarten Sprosse zu transferieren  $\geq 2t_\perp$ . Für  $2t_\perp > 4t_\parallel$  ist  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  also ein Isolator und kann als ein System von Spins, die in den Sprossen der Vanadiumleitern lokalisiert sind, beschrieben werden [129, 172]. Die Tatsache, dass  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  sowohl oberhalb als auch unterhalb von  $T_C$  ein Isolator bleibt, führte Mostovoy und Khomskii zu der Behauptung, dass die Ladungsordnung eigentlich ein antiferroelektrischer Phasenübergang ist [158, 174]. Die elektrischen Dipole ordnen sich beim Übergang zur TT-Phase und sind in den Sprossen der zweibeinigen Spinleitern aus Vanadium-Ionen lokalisiert, die vorwiegend mit einem Elektron besetzt sind. Die experimentellen Ergebnisse bestätigen eine Abwechslung der Dipole entlang der Leitern, entsprechend einer Zig-Zag-Ordnung der elektronischen Ladungen. Es entsteht also eine Inhomogenität bei der Besetzung der Vanadium-Plätze in benachbarten

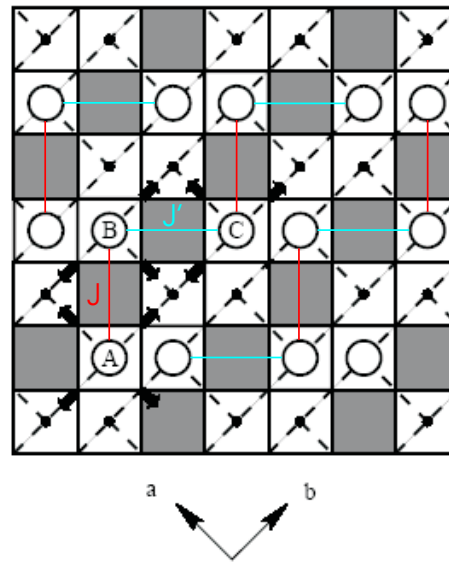


**Abbildung 5.33:** Elementarzelle (*oben*) und Kristallstruktur (*unten*) der Tieftemperaturphase ( $T < 34$  K) von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ . Sowohl die Verdoppelung der Gitterkonstante  $b$  als auch die Vervierfachung der Gitterkonstante  $c$  im Vergleich zu den entsprechenden Gitterkonstanten der HT-Phase (siehe Abbildung 5.28) ist ersichtlich. Die Elementarzelle kommt zustande durch die AAA'A' Stapelung der Ladungsordnungsmuster der  $ab$ -Ebene (siehe Abbildung 5.32).





**Abbildung 5.34:** Die Kristallstruktur der V-O Ebene in  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ : die Sauerstoff- und die Vanadium-Ionen sind in den Ecken bzw. den Zentren der Plaketten lokalisiert; die schattierten Plaketten sind unbesetzt. Man kann auch die Vanadiumleitern (gestrichelte Linien) und die relevanten  $d_{xy}$ -Orbitale der Vanadium-Ionen sehen. Aus [174].



**Abbildung 5.35:** Zig-Zag Ladungsordnung in der V-O Ebene in  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ . Große Kreise und Punkte stellen die  $\text{V}^{4+}$ - mit großem ionischem Radius bzw. die kleinen unmagnetischen  $\text{V}^{5+}$ -Ionen dar. Die Pfeile zeigen die Verschiebung der Sauerstoff-Atome in der Umgebung der  $\text{V}^{4+}$ -Ionen, der Einfachheit halber nur in einer Leiter, beim Übergang zur TT-Phase (Dipol-Bildung). Die roten und blauen Linien bezeichnen die unterschiedlichen Austauschkonstanten ( $J$  bzw.  $J'$ ) zwischen den  $\text{V}^{4+}$ -Ionen aufgrund der inhomogenen Besetzung der Vanadium-Plätze in benachbarten Leitern. Nach [158].

Leitern (siehe Abbildung 5.35). Diese Ungleichartigkeit führt wiederum zu einer Alternierung der Austauschkonstanten entlang der Leitern und dadurch zur Entstehung einer Spinlücke (ähnlich wie bei Spin-Peierls-Systemen).

Vor kurzem analysierten Hozoi et al. auch die elektronische Struktur von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  [175]. Die Autoren behaupten, dass die treibende Kraft für den Phasenübergang in  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  Ladungsfluktuationen innerhalb der Sprosse der Leiter sind, die stark mit den Freiheitsgraden des Gitters in Wechselwirkung stehen und zu großen Pseudo-Jahn-Teller-Effekten führen. Diese Ladungsfluktuationen sind der Grund für das anomale Verhalten von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  bei ca. 200 K, das bei diversen experimentellen Studien beobachtet wurde [147,160,176]. Die Bedeutung der Ladungsfluktuationen wurde auch vor kurzem durch die Beobachtung einer immensen Verbreiterung der Elektronenspinresonanz-Linie in  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  bestätigt [177].

### 5.2.1 Wärmeleitfähigkeitsmessungen an $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$

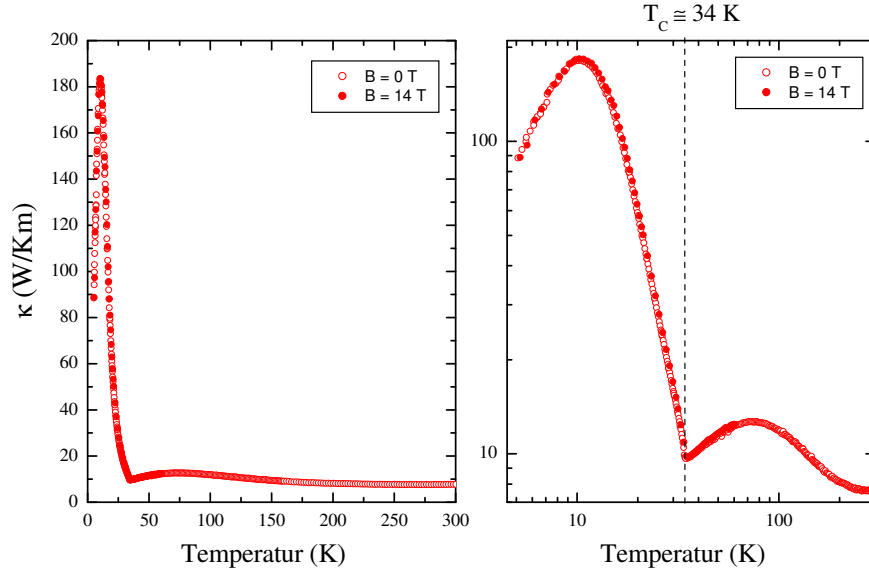
Es wurde die Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit entlang der kristallographischen  $b$ - und  $a$ -Achse (bezogen auf die HT-Phase) an Einkristallen von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  gemessen. Die Einkristalle wurden von der Arbeitsgruppe von Professor Masahiko Isobe, aus dem Institut für Festkörperphysik der Universität von Tokyo (Japan), hergestellt. Für die  $\kappa$ -Messungen entlang der  $b$ -Achse (Leiterrichtung) wurde eine Probe mit Abmessungen  $(b \times a \times c) = (3.3 \times 0.6 \times 0.2) \text{ mm}^3$  verwendet. Der Einkristall, der für die Wärmeleitfähigkeitsmessungen entlang der  $a$ -Achse (Sprossenrichtung) verwendet wurde, hat folgende Abmessungen  $(a \times b \times c) = (0.95 \times 1.1 \times 0.47) \text{ mm}^3$ .

Der Strahlungsbeitrag bezüglich des Probenheizers und der Probe zur gemessenen Wärmeleitfähigkeit wurde via Gleichung 4.6 berechnet und von den gemessenen Daten abgezogen. Der Strahlungsbeitrag macht sich bei der Messung der Wärmeleitfähigkeit entlang der Leiterbeine ( $\kappa_b$ ) ab ca. 150 K bemerkbar und verursacht bei ca. 300 K eine Zunahme von ungefähr 10 % der „wahren“ Wärmeleitfähigkeit der Probe. Aufgrund der besseren Geometrie der Probe, ist der Strahlungsbeitrag bei der Messung der Wärmeleitfähigkeit entlang der Leitersprossen ( $\kappa_a$ ) jedoch viel kleiner als bei der Messung von  $\kappa_b$ . Dieser verursacht bei ca. 300 K eine Zunahme von nur ungefähr 1 % der „wahren“ Wärmeleitfähigkeit der Probe.

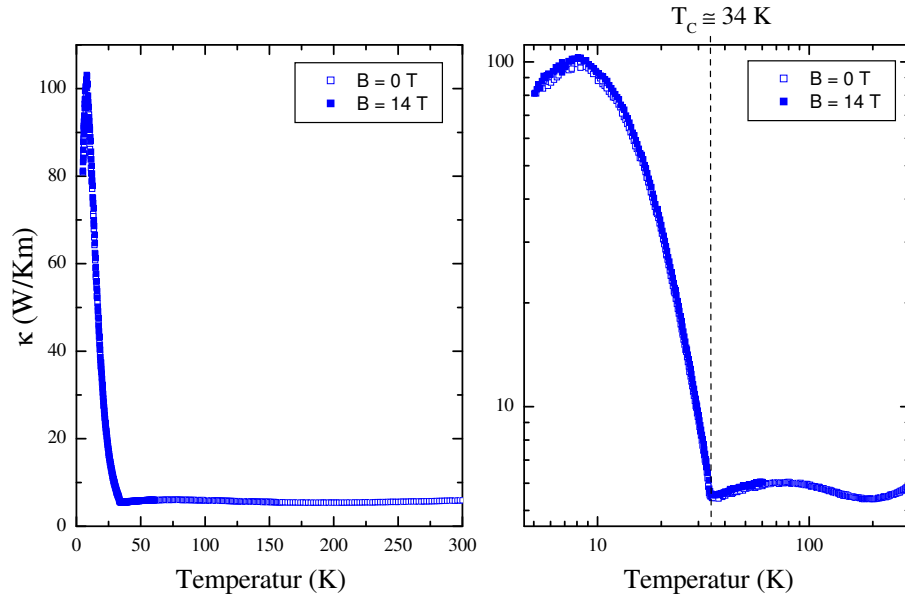
Der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  in Abhängigkeit von der Temperatur entlang der Leiterbeine ( $b$ -Achse) bzw. entlang der Leitersprossen ( $a$ -Achse), sowohl ohne als auch in einem externen Magnetfeld von 14 T, ist in der Abbildung 5.36 bzw. 5.37 zu sehen.

Die Wärmeleitfähigkeit entlang der Leiterbeine  $\kappa_b$  zeigt eine ausgeprägte Doppel-Maximum-Struktur. Das Tieftemperaturmaximum erscheint bei ca. 10 K und das Hochtemperaturmaximum bei ca. 77 K. Das Tieftemperaturmaximum ist viel ausgeprägter als das Hochtemperaturmaximum, das nur 7% des Absolutwertes des Tieftemperaturmaximums beträgt. Das Minimum zwischen den Maxima tritt bei ca. 34 K auf, d.h. bei einer Temperatur, bei der auch der Phasenübergang in  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  stattfindet ( $T_C \simeq 34 \text{ K}$ ). Ab ca. 270 K fängt dann  $\kappa_b$  sehr leicht anzusteigen an. Es wurde keine Magnetfeldabhängigkeit von  $\kappa_b$  beobachtet, wie in der Abbildung 5.36 zu sehen ist.

Entlang der Leitersprossen ( $a$ -Achse) zeigt die Wärmeleitfähigkeit ( $\kappa_a$ ) dieselbe Doppel-Maximum-Struktur wie  $\kappa_b$ . Das Tieftemperaturmaximum erscheint bei ca. 8 K und das Hochtemperaturmaximum bei ca. 80 K, d.h. ungefähr bei denselben Temperaturen, bei denen die beiden Maxima von  $\kappa_b$  auftreten. Das Hochtemperaturmaximum beträgt ca. 6% des absoluten Wertes des Tieftemperaturmaximums, ähnlich wie bei  $\kappa_b$ . Die Temperatur

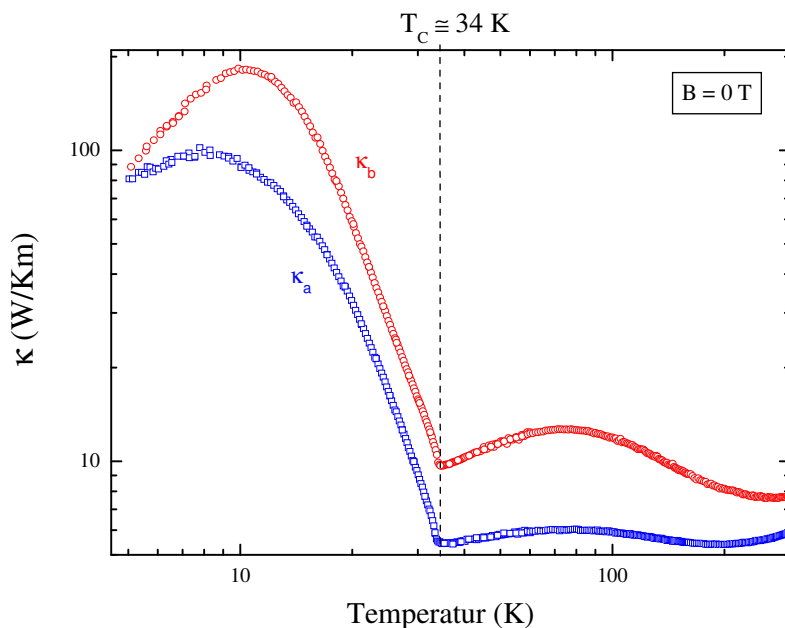


**Abbildung 5.36:** Wärmeleitfähigkeit von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  entlang der  $b$ -Achse (Leiternrichtung) als Funktion der Temperatur im Nullfeld und im Magnetfeld von 14 T. Im *linken* Diagramm sind die entsprechenden Größen linear und im *rechten* logarithmisch aufgetragen.



**Abbildung 5.37:** Wärmeleitfähigkeit von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  entlang der  $a$ -Achse (Sprossenrichtung) als Funktion der Temperatur im Nullfeld und im Magnetfeld von 14 T. Im *linken* Diagramm sind die entsprechenden Größen linear und im *rechten* logarithmisch aufgetragen.

des Minimums stimmt auch in  $\kappa_a$  mit der Temperatur  $T_C \simeq 34$  K des Phasenüberganges in  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  überein (siehe Abbildung 5.38). Es wurde auch bei dieser Messung keine Magnetfeldabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit beobachtet (siehe Abbildung 5.37). Neu im Verlauf der Wärmeleitfähigkeit entlang der Sprossen im Vergleich zu  $\kappa_b$ , ist das Auftauchen eines deutlichen zweiten Minimums bei ca. 200 K.

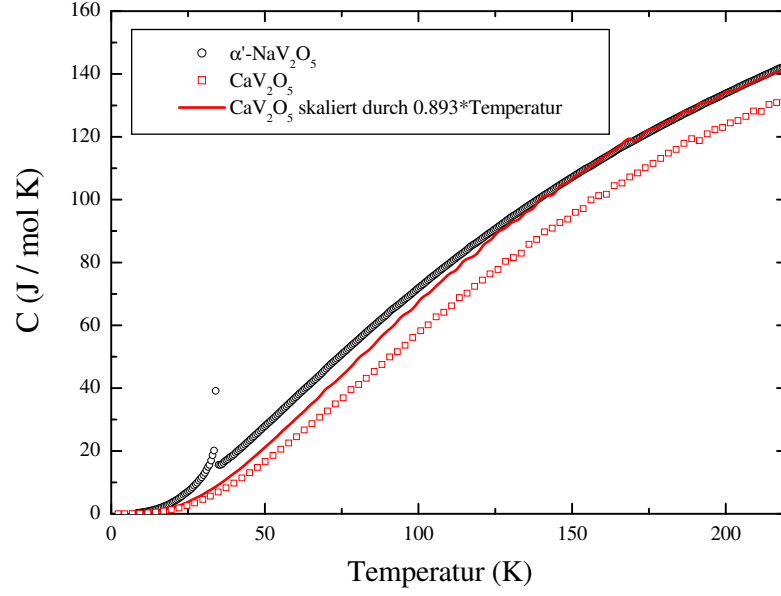


**Abbildung 5.38:** Wärmeleitfähigkeit von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  entlang der Leiterbeine ( $\kappa_b$ ; rote Kreise) und entlang der Leitersprossen ( $\kappa_a$ ; blaue Quadrate). Man erkennt die ausgeprägte Doppel-Maximum-Struktur. Das Minimum tritt in beiden Kurven bei der Temperatur  $T_C \simeq 34$  K des Phasenüberganges in  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  auf.

In der Abbildung 5.38 sind beide Wärmeleitfähigkeitskurven  $\kappa_b$  und  $\kappa_a$  zusammen als Funktion der Temperatur aufgetragen, um einen besseren Vergleich zwischen den beiden Kurven zu ermöglichen. Beide Kurven zeigen denselben Verlauf bezüglich der Extrema und keine Magnetfeldabhängigkeit. Man sieht, dass  $\kappa_b$  und  $\kappa_a$  bei ca. 5 K fast zusammenfallen und man erwartet auch eine Überlappung aufgrund der unterschiedlichen Steigung der beiden Kurven im Hochtemperaturbereich bei  $T > 300$  K. Im Temperaturbereich 5 K - 300 K ist  $\kappa_a$  stets kleiner als  $\kappa_b$ .

Aufgrund der geringen qualitativen Anisotropie der beiden gemessenen Wärmeleitfähigkeiten ( $\kappa_b$  und  $\kappa_a$ ) von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  wird angenommen, dass der Wärmestrom hier hauptsächlich durch die Phononen getragen wird. Die Analyse der Wärmeleitfähigkeitsdaten von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  wird folglich durch das Debye-Modell für die phononische Wärmeleitfähigkeit [1, 49–52], das schon im Abschnitt 2.3.1 vorgestellt wurde, durchgeführt. Dabei wurden die Gleichungen 2.27, 2.28, 2.29 und 2.30 benutzt.

Die ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit von  $\kappa$  (Minimum) bei der Übergangstemperatur ( $T_C \simeq 34$  K) wird der Spin-Phonon-Streuung zugeschrieben. Nach [55, 56, 179] lässt sich diese Streuung durch eine Streurate der Form  $\tau_{\text{sl}}^{-1} = F\omega^4 T^2 C_s$  beschreiben. Um diese Interpretation zu überprüfen, braucht man aber die spezifische Wärme der magnetischen Anregungen ( $C_s$ ) in  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ . Für diesen Zweck wurde die spezifische Wärme von  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  gemessen [178].  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  ist isostrukturell zu  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ . Aufgrund der sehr großen Spinlücke ( $\Delta \simeq 600$  K) in  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  ist seine spezifische Wärme nur phononischen Ursprungs bei tiefen Temperaturen. Im Gegensatz dazu beinhaltet die spezifische Wärme von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  zusätzlich einen magnetischen Anteil im Tieftemperaturbereich. Die Differenz  $C_{\alpha'-\text{NaV}_2\text{O}_5} - C_{\text{CaV}_2\text{O}_5}$  stellt dann eine gute Approximation für die spezifische Wärme der magnetischen Anregungen in  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  dar. Die gemessenen spezifischen Wärmen



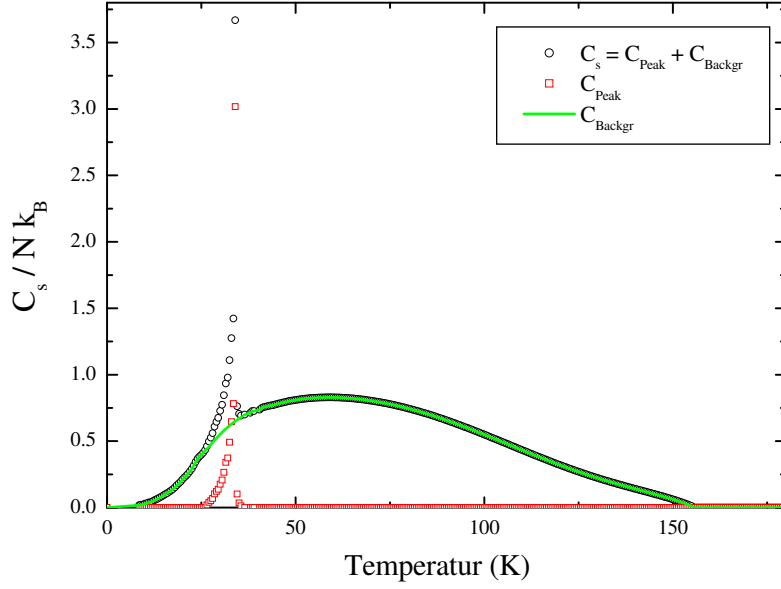
**Abbildung 5.39:** Spezifische Wärme von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  (schwarze Kreise) [116] und  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  (rote Quadrate) [178]. Die rote Kurve repräsentiert eine Skalierung der spezifischen Wärme von  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  entlang der Temperaturachse.

von  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  und  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  sind in der Abbildung 5.39 zu sehen. Unglücklicherweise fallen die beiden spezifischen Wärmen im Hochtemperaturbereich nicht zusammen, möglicherweise aufgrund der leicht unterschiedlichen Debye-Temperaturen der beiden Systeme. Die spezifische Wärme von  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  wurde deshalb entlang der Temperaturachse skaliert, so dass sie mit der spezifischen Wärme von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  im Hochtemperaturbereich übereinstimmt. Die skalierte spezifische Wärme von  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  wurde dann von der spezifischen Wärme von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  subtrahiert. Die auf dieser Weise abgeschätzte spezifische Wärme der magnetischen Anregungen  $C_s$  in  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  ist in der Abbildung 5.40 aufgetragen. Die magnetische Entropie  $S_{\text{mag}} = \int_0^{300} \frac{\Delta C}{T} dT = 10.69 \text{ J/molK}^2$  stimmt ungefähr mit dem Wert für  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ , den man aus  $S_{\text{mag}} = R \ln 4 = 11.47 \text{ J/molK}^2$  erhält, überein. Die 4 in  $S_{\text{mag}} = R \ln 4$  repräsentiert die vier möglichen Zustände bezüglich der Spin-Ausrichtung ( $\uparrow$  oder  $\downarrow$ ) und der Lokalisierung (links oder rechts) des Elektrons in der Leitersprosse von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ . Durch die zwei Lokalisierungsmöglichkeiten des Elektrons in der Leitersprosse wird auch der Einfluss der Ladungsordnung der Vanadium-Ionen auf die spezifische Wärme mitberücksichtigt.

Um den Ursprung des Minimums der Wärmeleitfähigkeit bei  $T_C \simeq 34 \text{ K}$  besser lokalisieren zu können, wurde  $C_s$  als die Summe von zwei unabhängigen Beiträgen dargestellt (siehe Abbildung 5.40). Der erste  $C_{\text{Peak}}$  repräsentiert das ausgeprägte Maximum der magnetischen spezifischen Wärme bei der Temperatur des Phasenüberganges ( $T_C \simeq 34 \text{ K}$ ) zur Ladungsordnung und der zweite stellt einfach die Differenz  $C_{\text{Backgr}} = C_s - C_{\text{Peak}}$  dar. Die Streurrate für die Spin-Gitter-Streuung nimmt dann folgende Gestalt an:

$$\tau_{\text{sl}}^{-1} = \tau_{\text{Peak}}^{-1} + \tau_{\text{Backgr}}^{-1} = F_{\text{Peak}} \omega^4 T^2 C_{\text{Peak}} + F_{\text{Backgr}} \omega^4 T^2 C_{\text{Backgr}}. \quad (5.4)$$

Es wurden Debye-Fits der Wärmeleitfähigkeit entlang der  $b$ -Richtung ( $\kappa_b$ ) bzw. der  $a$ -Richtung ( $\kappa_a$ ) von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  durchgeführt. Die Gleichung 2.29, die die gesamte Streurrate



**Abbildung 5.40:** Spezifische Wärme der magnetischen Anregungen  $C_s/Nk_B$  (schwarze Kreise) in Abhängigkeit von der Temperatur.  $C_s$  setzt sich aus  $C_{\text{Peak}}$  (rote Quadrate) und  $C_{\text{Backgr}}$  (grüne Kurve) zusammen. Aufgrund der starken Streuung der Messdaten wurde  $C_s$  ab ca. 44 K geglättet. Durch die Division durch  $Nk_B$  ( $N$  ist die Anzahl der Spins) wird die spezifische Wärme einheitslos.

**Tabelle 5.6:** Feste Parameter für die Debye-Fits der Wärmeleitfähigkeit von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ .

Parameter	$b$ -Achse	$a$ -Achse
$\Theta_D$ (K)	336	336
$\frac{N}{V}$ ( $10^{28} \text{ m}^{-3}$ )	8.1	8.1
$v_{\text{ph}}$ ( $\text{m s}^{-1}$ )	2608	2608
$L$ ( $10^{-3} \text{ m}$ )	0.388	0.805

der Phononen darstellt, lautet für  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$

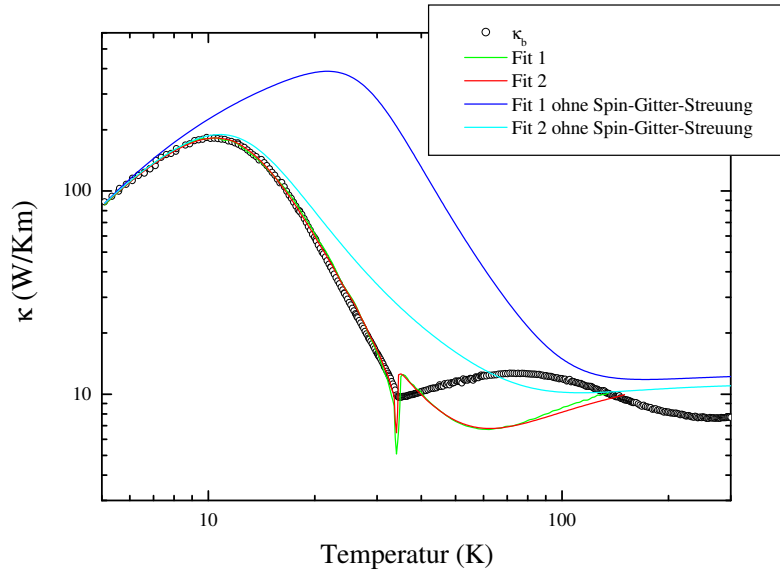
$$\tau_{\Sigma}^{-1} = \tau_{\text{bd}}^{-1} + \tau_{\text{ptd}}^{-1} + \tau_{\text{pld}}^{-1} + \tau_{\text{ld}}^{-1} + \tau_{\text{um}}^{-1} + \tau_{\text{Peak}}^{-1} + \tau_{\text{Backgr}}^{-1}. \quad (5.5)$$

Die festen Parameter, die in den Gleichungen 2.27, 2.28, 5.5 und 2.30 eingesetzt wurden, sind in der Tabelle 5.6 aufgelistet. Für die Debye-Temperatur wurde  $\Theta_D = 336 \text{ K}$  eingesetzt, bestimmt durch Messungen der spezifischen Wärme [116]. Für die charakteristische Probenlänge  $L$  wurde jeweils die Länge der Probenkante, entlang der der Wärmestrom fließt, eingesetzt.

Es wurden zwei Debye-Fits der Wärmeleitfähigkeit pro gemessene Richtung durchgeführt. Beim ersten Fit wurde die gesamte magnetische spezifische Wärme ( $C_s$ ) von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  in der Streurate  $\tau_{\text{sl}}^{-1} = F\omega^4 T^2 C_s$  berücksichtigt. Im zweiten Fit wurden zwei unabhängige Spin-Gitter-Steuraten ( $\tau_{\text{Peak}}^{-1}$  und  $\tau_{\text{Backgr}}^{-1}$ ) in Betracht gezogen. Beide Debye-Fits ergaben in beiden Messrichtungen der Wärmeleitfähigkeit eine schlechte Anpassung an die experimentellen Daten. In der Abbildung 5.41 sind die beiden Debye-Fits an  $\kappa_b$  zusammen mit den Messdaten der Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur exemplarisch auf-

**Tabelle 5.7:** Parameter für die Debye-Fits von  $\kappa_b$  für  $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Parameter	Fit 1	Fit 2
$D$ ( $10^{-6}$ )	3.3	2.4
$A$ ( $10^{-20}$ s)	5.1	0
$P$ ( $10^{-43}$ s <sup>3</sup> )	1.2	1.9
$B$ ( $10^{-17}$ s K <sup>-1</sup> )	3.6	2.2
$b$	2.0	5.3
$F$ ( $10^{-45}$ s <sup>3</sup> K <sup>-2</sup> )	3.6	
$F_{\text{Peak}}$ ( $10^{-45}$ s <sup>3</sup> K <sup>-2</sup> )		6.7
$F_{\text{Backgr}}$ ( $10^{-45}$ s <sup>3</sup> K <sup>-2</sup> )		4.6
$\ell_{\text{min}}$ (Å)	43.1	38.4



**Abbildung 5.41:** Gemessene Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_b$  von  $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (schwarze Kreise) und die beiden Debye-Fits. Fit 1 (grüne Kurve) berücksichtigt die gesamte magnetische spezifische Wärme ( $C_s = C_{\text{Peak}} + C_{\text{Backgr}}$ ) in der gesamten Streurate der Phononen. Fit 2 (rote Kurve) dagegen berücksichtigt die beiden Summanden von  $C_s$  ( $C_{\text{Peak}}$  und  $C_{\text{Backgr}}$ ) unabhängig voneinander in der gesamten Streurate der Phononen. Beide Fits ergeben ab ca. 32 K keine Anpassung an die experimentellen Messdaten. Die blaue und hellblaue Kurve ergeben sich aus dem Fit 1 bzw. Fit 2 durch das Ausschalten der Spin-Gitter-Streuung in der gesamten Streurrate der Phononen ( $\tau_{\text{sl}}^{-1} = 0$  bzw.  $\tau_{\text{Peak}}^{-1} = \tau_{\text{Backgr}}^{-1} = 0$ ) und repräsentieren typische phononische Wärmeleitfähigkeiten mit nur einem Tieftemperaturmaximum.

getragen. Die blaue und hellblaue Kurve, die auch in der Abbildung 5.41 zu sehen sind, ergeben sich aus den Fit 1 bzw. Fit 2 durch das Ausschalten der Spin-Gitter-Streuung in der gesamten Streurrate der Phononen ( $\tau_{\text{sl}}^{-1} = 0$  bzw.  $\tau_{\text{Peak}}^{-1} = \tau_{\text{Backgr}}^{-1} = 0$ ). Die zugehörigen Parameter für die diversen Streuraten der Phononen bei den beiden Debye-Fits der Wärmeleitfähigkeit entlang der  $b$ -Richtung von  $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sind in der Tabelle 5.7 aufgelistet. Wie man in der Abbildung 5.41 sehen kann, passen sich beide Fits gut an die experimentellen Daten der Wärmeleitfähigkeit nur bis ca. 32 K (Temperaturbereich des Tieftempe-

raturmaximums) an. Bei  $T > 32$  K ist die Anpassung sehr schlecht. Ähnliches Verhalten zeigen auch die beiden Debye-Fits für  $\kappa_a$  von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ . Die sehr schlechte Deckungsgleichheit der Debye-Fits mit den experimentellen Daten widerspricht der anfänglichen Behauptung, dass das Minimum bei  $T_C \simeq 34$  K in beiden Wärmeleitfähigkeitskurven von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  nur aufgrund der Spin-Gitter-Streuung entsteht. Dabei wurde bei der Berechnung der magnetischen spezifischen Wärme, die in die Spin-Gitter-Streureate eingeht, auch die Ladungsordnung der Vanadium-Ionen mitberücksichtigt, da man die beiden Beiträge der magnetischen spezifischen Wärme (bezüglich des Spins und der Ladungsordnung) nicht trennen kann.

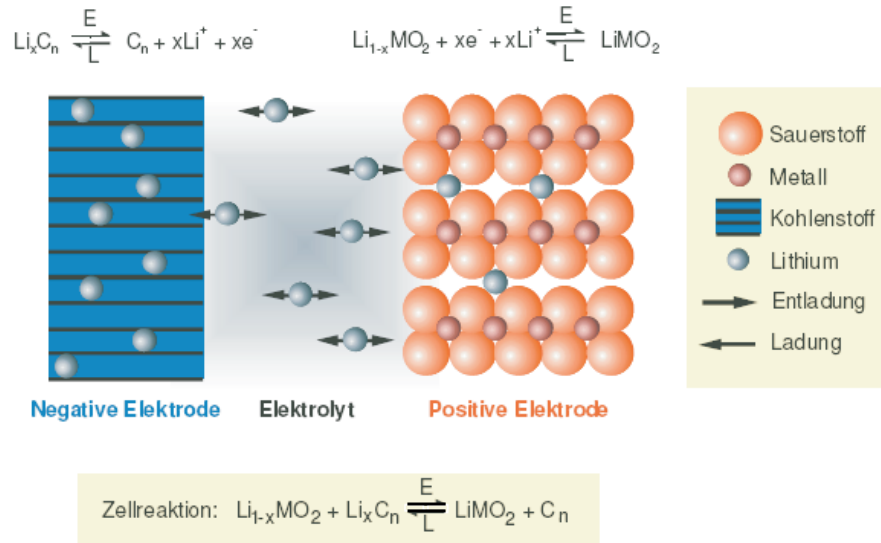
### Fazit

Als Resümee kann gezogen werden, dass die Wärmeleitfähigkeit von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  aufgrund der beobachteten geringen qualitativen Anisotropie zwischen den Wärmeleitfähigkeiten in den beiden gemessenen Richtungen ( $\kappa_b$  und  $\kappa_a$ ) größtenteils phononischen Ursprungs ist. Die Existenz eines großen magnetischen Beitrags zur Wärmeleitfähigkeit entlang der magnetischen Richtung ( $b$ -Richtung) erscheint daher unwahrscheinlich. Stattdessen weisen die Messdaten auf eine drastische Unterdrückung der phononischen Wärmeleitfähigkeit im Bereich des Ladungsordnungsübergangs hin, die bereits bei Temperaturen weit oberhalb von  $T_C \simeq 34$  K einsetzt. Wie schon erwähnt, besteht die Kristallstruktur von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  bei  $T > T_C$  (HT-Phase) aus Vanadium-Ionen mit der mittleren Valenz von  $+4.5$  (siehe Abbildung 5.28). Man kann sich also die HT-Phase von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  als eine (dynamische) zufällige Mischung von  $\text{V}^{4+}$ - und  $\text{V}^{5+}$ -Ionen vorstellen. Wenn diese Ladungsfluktuationen langsam genug sind, können sie als starke Streuzentren für die Phononen fungieren. Dadurch kommt es zu einer Unterdrückung der Wärmeleitfähigkeit. Die Ladungsordnung, die dann in der TT-Phase ( $T < T_C$ ) von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  entsteht (siehe Abbildung 5.33), schaltet diesen zusätzlichen Streuungsmechanismus der Phononen ab und deshalb nimmt dann die Wärmeleitfähigkeit rasch zu. Der Versuch, die Unterdrückung der Wärmeleitfähigkeit im Bereich des Ladungsordnungsübergangs anhand der Streuung der Phononen an den magnetischen Anregungen und den Ladungsfluktuationen zu erklären, ist leider misslungen, wie die entsprechenden Debye-Fits an den experimentellen Messdaten gezeigt haben. Es bleibt jetzt anzunehmen, dass der Spin-Gitter-Streuterm ( $\tau_{\text{sl}}^{-1}$ ), der bei der Anwendung des Debye-Modells an den Wärmeleitfähigkeitsdaten von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  benutzt wurde, falsch ist. Diese Vermutung ist eigentlich nicht so unberechtigt, wenn man bedenkt, dass  $\tau_{\text{sl}}^{-1}$  nur für dreidimensionale Spinsysteme berechnet wurde und  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  ein eindimensionales Spinsystem darstellt.

## 5.3 $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$

Die heutzutage große Nachfrage nach tragbaren elektronischen Instrumenten und wiederaufladbaren Batterien hat aufgrund der hohen spezifischen Kapazität und des stark negativen Elektrodenpotentials bei der Verwendung von Lithium als Aktivmasse der Anode (negative Elektrode) [180] ein enormes Forschungsinteresse an Lithium-Ionen-Batterien geweckt (siehe Abbildung 5.42). Übergangsmetalloxide mit schichtweiser aufgebauter Struktur, die zur Interkallation dient, sind sehr geeignete Aktivmassen der Kathode (positive Elektrode) einer Batterie [181, 182]. Neben  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  und  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  wird in den letzten Jahren auch  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  infolge seines hohen positiven Redoxpotentials als Aktivmasse der Kathode von wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt und unter-





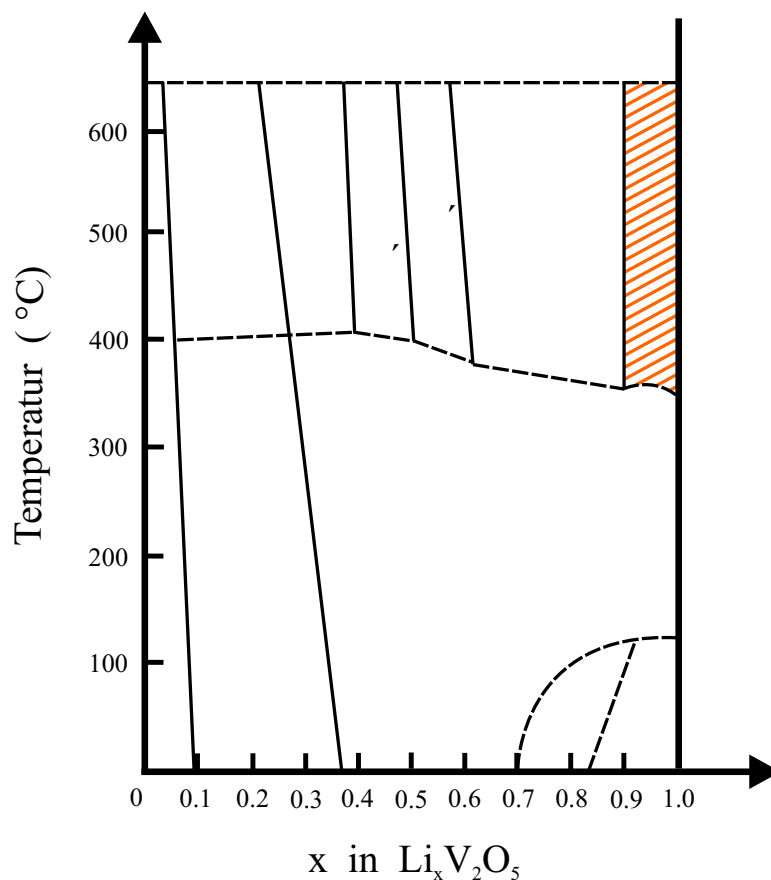
**Abbildung 5.42:** Prinzipielle Darstellung der Lade- und Entladereaktion einer Lithium-Ionen-Batterie. Aus [186].

sucht [183–185].

$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  besitzt für  $0 \leq x \leq 1$  sechs unterschiedlichen Phasen ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  und  $\varepsilon$ )<sup>6</sup> [188–195]. In der  $\gamma$ -Phase von  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  kann das Li-Ion Stöchiometriewerte zwischen  $x = 0.9$  und  $x = 1$  annehmen. Das Temperaturphasendiagramm von  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  für  $0 \leq x \leq 1$  ist in der Abbildung 5.43 zu sehen. Man erkennt, dass bei ca. 125 °C ein Phasenübergang (erster Ordnung) von der  $\delta$ -Phase zur  $\varepsilon$ -Phase stattfindet. Dieser Phasenübergang ist reversibel. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur erzwingt man schließlich eine weitere, diesmal irreversible Transformation des  $\varepsilon$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$  zu  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$  [188, 192, 196]. Laut Satto et al. findet die  $\varepsilon \rightarrow \gamma$ -Transformation im Temperaturbereich zwischen 175 und 220 °C statt und es ist erforderlich, über 235 °C zu erhitzen, um die Transformation komplett zu ermöglichen [196].

Die Kristallstruktur von  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$  ist orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pnma$  ( $D_{2h}^{16}$ ) mit den Gitterkonstanten  $a = 9.702 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.607 \text{ \AA}$  und  $c = 10.664 \text{ \AA}$  [197]. Die Elementarzelle und die Struktur von  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$  ist in der Abbildung 5.44 zu sehen. Jedes Vanadium-Ion ist von fünf Sauerstoff-Atomen umgeben, so dass  $\text{VO}_5$ -Pyramiden entstehen. Diese Pyramiden sind durch ihre Seiten miteinander verbunden und formen dadurch Zig-Zag-Ketten entlang der kristallographischen  $b$ -Richtung. Die Kristallstruktur ist durch zwei Sorten von Vanadium-Doppelketten entlang der  $b$ -Achse gekennzeichnet. Die eine Sorte besteht aus magnetischen  $\text{V}^{4+}$ -Ionen ( $S = 1/2$ ) und die andere aus unmagnetischen  $\text{V}^{5+}$ -Ionen ( $S = 0$ ). Die Existenz der zwei unterschiedlichen Sorten von Vanadium-Ionen in der Kristallstruktur wurde durch  $^{51}\text{V}$ -Kernspinresonanzmessungen bestätigt [198]. Die magnetischen und unmagnetischen Doppelketten verbinden sich durch die Pyramidenecken abwechselnd miteinander und bilden Schichten in der kristallographischen  $ab$ -Ebene. Die Lithium-Atome werden zwischen die Schichten interkaliert und bestimmen die Valenz der Vanadium-Atome. Die Li-Atome fungieren als Ladungsreservoirs. Aufgrund der Tatsache,

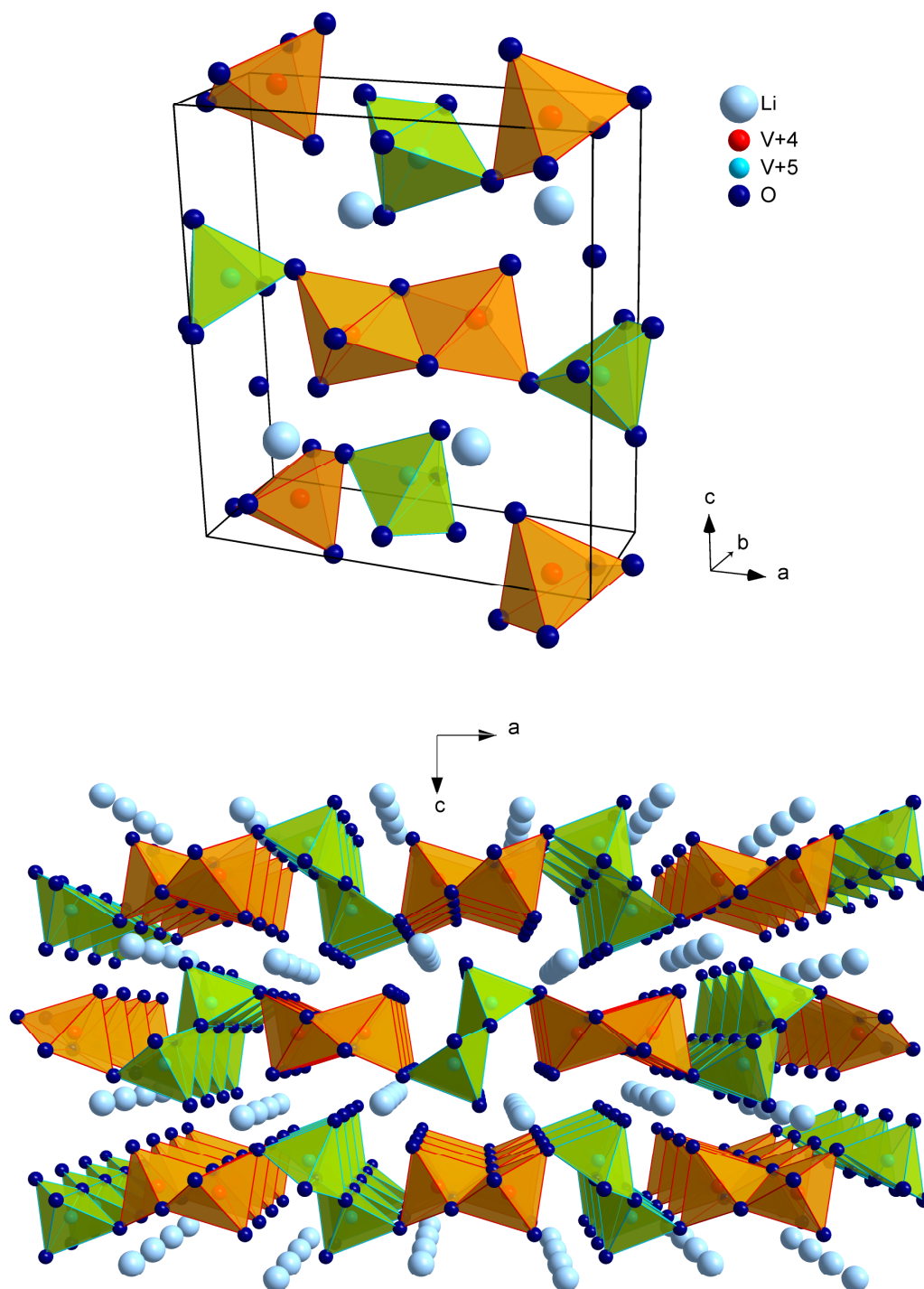
<sup>6</sup>Bei höheren Dotierungen von Lithium in  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $1 < x \leq 3$ ) existiert sogar eine weitere Phase, das so genannte  $\omega$ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  [187, 188].



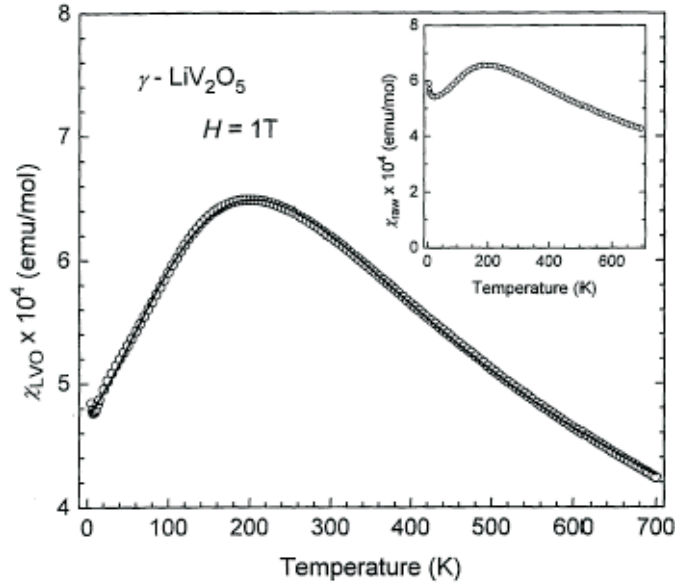
**Abbildung 5.43:** Provisorisches Temperaturphasendiagramm von  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  für  $0 \leq x \leq 1$ . Die orange schraffierte Fläche repräsentiert den Temperatur- und Dotierungsbereich, in dem  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$  als einzige Phase vorkommt. Phasengrenzen, die mit gestrichelten Linien gekennzeichnet werden, sind noch nicht eindeutig festgelegt. Nach [188, 195].

dass Lithium ein Element der ersten Periode ist, wird jedes Lithium-Valenzelektron gleichzeitig von zwei Vanadium-Atomen beansprucht. Als Ergebnis erhält man folglich, dass die Vanadium-Ionen sich in einem gemischten Valenzzustand mit mittlerer Valenz von +4.5 befinden. Das ist auch der Fall in den vorherigen Abschnitten schon betrachteten  $\text{CsV}_2\text{O}_5$  und  $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ . Zwischen den drei Systemen existieren jedoch gravierende Unterschiede.  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$  ist im Gegensatz zu  $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ , das erst ab 34 K zu einer Ladungsordnung übergeht, sogar bei Raumtemperatur [199] in einem Ladungsordnungszustand ( $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ ) (wie auch  $\text{CsV}_2\text{O}_5$ ).  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$  hat keinen Singulett-Grundzustand mit endlicher Anregungslücke und ordnet nicht magnetisch bis mindestens 0.5 K [96, 200] im Gegensatz zum  $\text{CsV}_2\text{O}_5$  und  $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ , die eine Spinklücke besitzen.

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ , gemessen in polykristallinen Proben, ist in der Abbildung 5.45 zu sehen [96, 120].  $\chi$  zeigt ein breites Maximum bei ca. 200 K. An die gemessenen Daten wurde ein eindimensionales antiferromagnetisches  $S = 1/2$ -Heisenberg-Modell für lineare Spinketten [201, 202] angepasst. Für  $J = 308$  K und  $g = 1.8$  wurde eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erzielt. Dieses Ergebnis ist konsistent mit den Merkmalen der Kristallstruktur.  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$



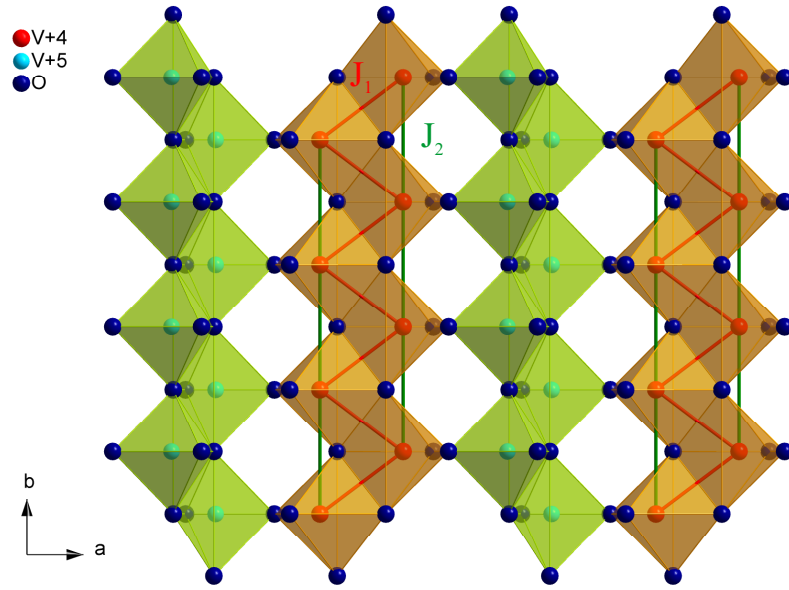
**Abbildung 5.44:** Elementarzelle (*oben*) und Kristallstruktur (*unten*) von  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$ . Man erkennt die unterschiedlichen Doppelketten aus  $\text{VO}_5$ -Pyramiden ( $\text{V}^{4+}\text{O}_5$ : orange Pyramiden und  $\text{V}^{5+}\text{O}_5$ : grüne Pyramiden), die sich abwechselnd entlang der kristallographischen  $b$ -Richtung ausbreiten und dadurch eine schichtweise aufgebaute Kristallstruktur entlang der  $c$ -Achse erzeugen. Die Lithium-Atome befinden sich zwischen den Schichten. Die Schichten sind aufgrund der kleineren Größe des Lithium-Atoms stärker gewölbt als im  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  (siehe Abbildungen 5.28 und 5.33).



**Abbildung 5.45:** Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> abgeleitet aus der gemessenen Suszeptibilität nach Subtraktion des Beitrages der Verunreinigungen. Die durchgezogene Linie zeigt eine Anpassung mittels einer Gleichung für das  $S = 1/2$ -Heisenberg-Modell mit  $J = 308$  K und  $g = 1.8$ . Das *Inset* zeigt die gemessene magnetische Suszeptibilität von  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Aus [96, 120].

kann folglich als ein quasi-eindimensionales Spinsystem mit doppel-linearen ( $J_1 \ll J_2$ ) oder Zig-Zag ( $J_2 \ll J_1$ ) Ketten aus V<sup>4+</sup>-Ionen, die sich mit Doppelketten aus unmagnetischen V<sup>5+</sup>-Ionen entlang der kristallographischen  $b$ -Richtung abwechseln betrachtet werden (siehe Abbildung 5.46).

Takeo et al. haben inelastische Neutronenstreuungsmessungen an  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> durchgeführt [199]. Aufgrund der Tatsache, dass die antiferromagnetische Periodizität entlang der  $b$ -Richtung durch eine Verdoppelung der chemischen Elementarzelle gekennzeichnet ist und durch die lineare  $k$ -Abhängigkeit der Magnonendispersion (ebenso entlang der  $b$ -Achse) behaupteten Takeo et al., dass das Modell von unabhängigen linearen V<sup>4+</sup>-Ketten ( $J_1 \ll J_2$ ) besser die magnetische Struktur von  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> widerspiegelt. Dieselbe Schlussfolgerung lieferten auch Infrarot- und Ramanmessungen [169, 203]. Eine weitere Möglichkeit für die Beschreibung der magnetischen Struktur von  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ergibt sich durch das Modell einer asymmetrischen 1/4-gefüllten Leiter [173, 204] (ähnlich wie beim  $\alpha'$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). In diesem Modell wird  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> als ein teilweise ladungsgeordnetes System betrachtet. Der eine von den zwei unterschiedlichen Vanadium-Plätzen ist dann etwas näher zur V<sup>4+</sup>- und der andere zur V<sup>5+</sup>-Oxidationsstufe. Vor kurzem haben Becca et al. numerische Berechnungen mittels eines Modells einer frustrierten  $S = 1/2$ -Heisenberg-Spinkette, die durch eine generalisierte Form einer magnetoelastischen Kopplung mit adiabatischen Phononen wechselwirkt, durchgeführt [205]. Es wurde eine neue tetramerisierte Phase mit drei unterschiedlichen Bindungslängen, bei starker Frustration und Wechselwirkung mit dem Gitter, entdeckt.  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurde als guter Kandidat für die Beobachtung der neuen Phase angegeben. Das System würde dann beim Übergang in die tetramerisierte Phase eine Verdoppelung der Zig-Zag-Kettenperiodizität und zwei geringfügig inäquivalente V<sup>4+</sup>-Plätze, die in Kernspinresonanzexperimenten beobachtbar würden, vorweisen müssen. Die aktu-



**Abbildung 5.46:** Die magnetische Struktur von  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> illustriert in der  $ab$ -Ebene. Die roten bzw. grünen Linien formen Zig-Zag- ( $J_2 \ll J_1$ ) bzw. doppel-lineare ( $J_1 \ll J_2$ ) Ketten aus magnetischen V<sup>4+</sup>-Ionen, die sich alternierend mit unmagnetischen V<sup>5+</sup>-Ionen-Doppelketten entlang der kristallographischen  $b$ -Richtung ausbreiten.

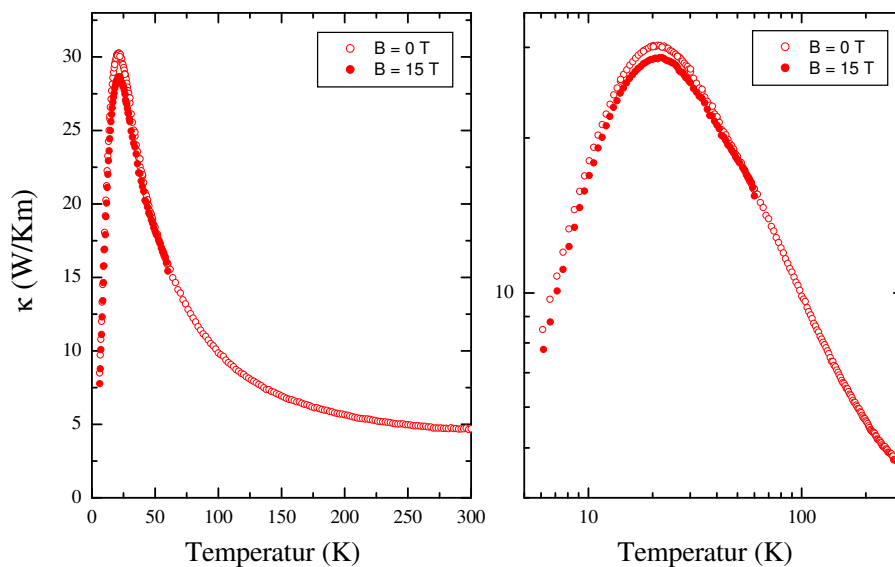
ellen Kernspinresonanz-Daten reichen aber wegen der fehlenden Verfügbarkeit sehr reiner Einkristalle von  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, die auch bei tiefen Temperaturen aussagekräftige Messungen liefern würden, leider nicht aus, um eine Bestätigung zu gewährleisten.

### 5.3.1 Wärmeleitfähigkeitsmessungen an $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

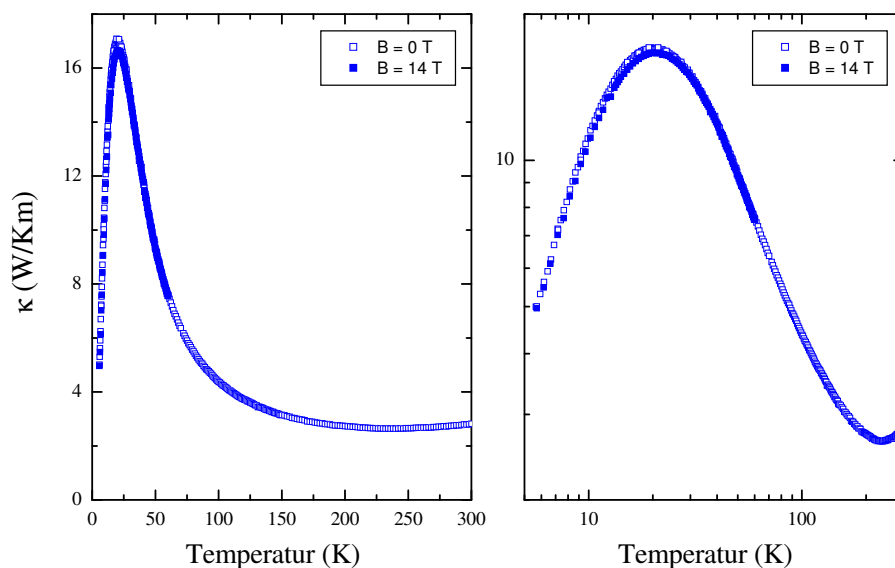
Es wurde die Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit entlang der kristallographischen  $b$ - und  $a$ -Achse an Einkristallen von  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gemessen. Die Einkristalle wurden von der Arbeitsgruppe von Professor Masahiko Isobe, aus dem Institut für Festkörperphysik der Universität von Tokyo (Japan), hergestellt. Für die  $\kappa$ -Messungen entlang der  $b$ -Achse (Kettenrichtung) wurde eine Probe mit den Abmessungen  $(b \times a \times c) = (4.94 \times 0.89 \times 0.37) \text{ mm}^3$  verwendet. Der Einkristall, der für die Wärmeleitfähigkeitsmessungen entlang der  $a$ -Achse (senkrecht zur Kettenrichtung) verwendet wurde, hat folgende Abmessungen  $(a \times b \times c) = (1 \times 1.58 \times 0.37) \text{ mm}^3$ .

Der Strahlungsbeitrag bezüglich des Probenheizers und der Probe zur gemessenen Wärmeleitfähigkeit wurde via Gleichung 4.6 berechnet und von den gemessenen Daten abgezogen. Der Strahlungsbeitrag macht sich ab ca. 150 K bemerkbar und verursacht bei ca. 300 K eine Zunahme von ungefähr 14 % der „wahren“ Wärmeleitfähigkeit der Probe entlang der Ketten. Senkrecht zu den Ketten, ist der Strahlungsbeitrag jedoch bezüglich des Probenheizers und der Probe zur gemessenen Wärmeleitfähigkeit aufgrund der geeigneteren Probenabmessungen vernachlässigbar klein (er bewirkt eine Zunahme der „wahren“ Wärmeleitfähigkeit der Probe um ca. 1 % bei ca. 300 K).

In den Abbildungen 5.47 und 5.48 ist die Wärmeleitfähigkeit von  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entlang ( $b$ -Achse) bzw. senkrecht ( $a$ -Achse) zu den Ketten als Funktion der Temperatur sowohl im Nullfeld als auch in einem externen Magnetfeld von 15 T bzw. 14 T aufgetragen. Beide

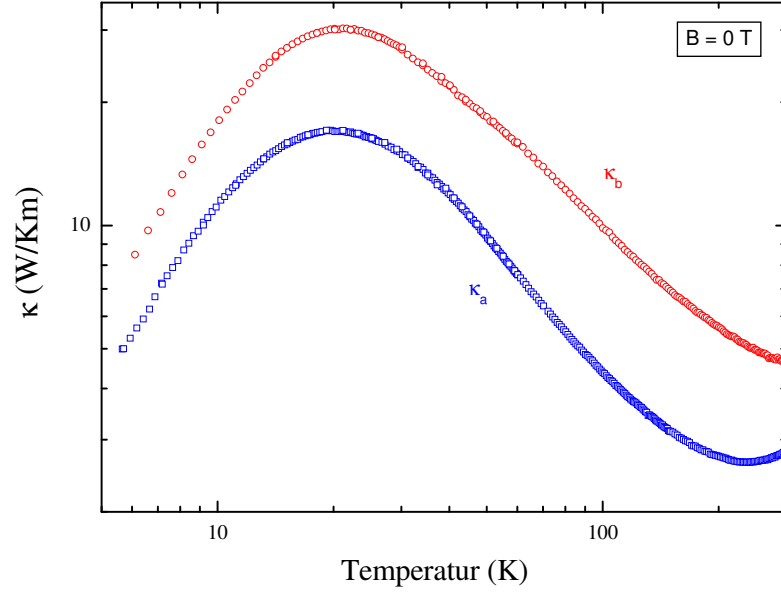


**Abbildung 5.47:** Wärmeleitfähigkeit von  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$  entlang der  $b$ -Achse (Kettenrichtung) als Funktion der Temperatur im Nullfeld und im Magnetfeld von 15 T. Im *linken* Diagramm sind die entsprechenden Größen linear und im *rechten* logarithmisch aufgetragen.



**Abbildung 5.48:** Wärmeleitfähigkeit von  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$  entlang der  $a$ -Achse (senkrecht zur Kettenrichtung) als Funktion der Temperatur im Nullfeld und im Magnetfeld von 14 T. Im *linken* Diagramm sind die entsprechenden Größen linear und im *rechten* logarithmisch aufgetragen.

Wärmeleitfähigkeitskurven zeigen ein ausgeprägtes Tieftemperaturmaximum bei ungefähr derselben Temperatur (bei 21 K bzw. 20 K entlang und senkrecht zu den Ketten). Im Wärmeleitfähigkeitsverlauf senkrecht zu den Ketten beobachtet man zusätzlich ein Minimum bei ca. 236 K. Außerdem beobachtet man in  $\kappa_b$  eine sehr schwache Schulter bei ca. 60 K, die nicht in  $\kappa_a$  existiert. Das äußere Magnetfeld bewirkt bei beiden Messungen eine Unter-



**Abbildung 5.49:** Wärmeleitfähigkeit von  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entlang der Ketten ( $\kappa_b$ ; rote Kreise) und senkrecht dazu ( $\kappa_a$ ; blaue Quadrate). Man erkennt das Tieftemperaturmaximum, das in beiden Kurven bei fast derselben Temperatur erscheint.  $\kappa_a$  unterscheidet sich vom  $\kappa_b$  abgesehen von den niedrigeren Asolutwerten auch durch die Existenz des Hochtemperaturminimums bei ca. 236 K.

drückung der Wärmeleitfähigkeit im Temperaturbereich des Maximums von maximal nur 5 %. Dieser Wert befindet sich aber innerhalb der Toleranz der Thermoelementeichung (ca. 10 %). Folglich wird die Magnetfeldabhängigkeit von  $\kappa$  in  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entlang und senkrecht zu den Ketten als vernachlässigbar klein betrachtet.

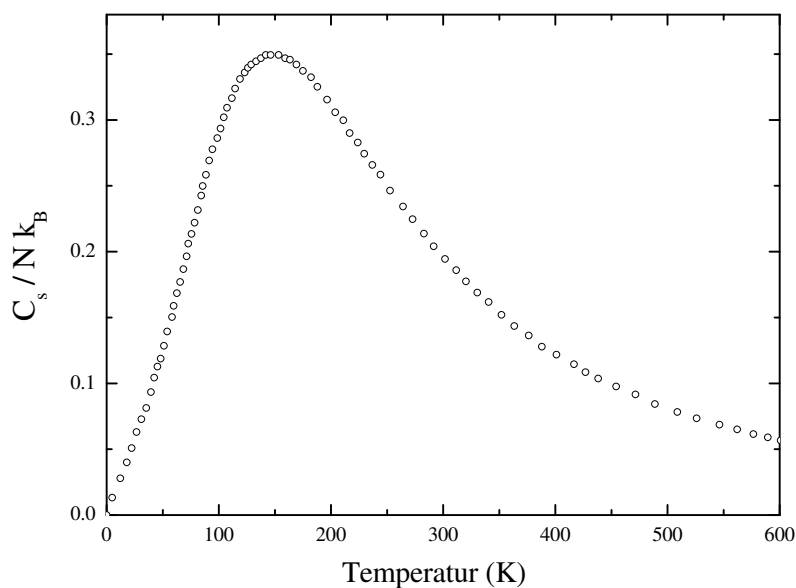
In der Abbildung 5.49 sind beide Wärmeleitfähigkeitskurven  $\kappa_b$  und  $\kappa_a$  zusammen aufgetragen, um einen besseren Vergleich in Bezug auf die Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit zu ermöglichen. Beide Kurven zeigen denselben Verlauf bezüglich der Lage des Tieftemperaturmaximums und eine vernachlässigbare Magnetfeldabhängigkeit. Im gemessenen Temperaturbereich (5 K - 300 K) ist  $\kappa_a$  stets kleiner als  $\kappa_b$ . Die Tatsache, dass der Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit entlang ( $\kappa_b$ ) und senkrecht ( $\kappa_a$ ) zu den Spinketten von  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> eine sehr geringe qualitativen Anisotropie aufweist, deutet auf eine hauptsächlich phononische Wärmeleitfähigkeit in diesem System hin. Die Analyse der Wärmeleitfähigkeitsdaten von  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wird demzufolge durch das Debye-Modell für die phononische Wärmeleitfähigkeit [1, 49–52], das schon im Abschnitt 2.3.1 vorgestellt wurde, durchgeführt. Dabei wurden die Gleichungen 2.27, 2.28, 2.29 und 2.30 benutzt.

Die Gleichung 2.29, die die gesamte Streurrate der Phononen darstellt, lautet für  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

$$\tau_{\Sigma}^{-1} = \tau_{bd}^{-1} + \tau_{ptd}^{-1} + \tau_{pld}^{-1} + \tau_{ld}^{-1} + \tau_{um}^{-1} + \tau_{sl}^{-1}. \quad (5.6)$$

Die magnetische spezifische Wärme  $C_s$  von  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, die in die Spin-Gitter-Streurate  $\tau_{sl}^{-1} = F\omega^4 T^2 C_s$  eingeht, wurde nach einem Modell einer antiferromagnetischen  $S = 1/2$ -Heisenberg-Spinkette mit  $J = 308$  K berechnet [78, 206] und ist in der Abbildung 5.50 zu sehen.

Die festen Parameter, die in den Gleichungen 2.27, 2.28, 5.6 und 2.30 eingesetzt wurden, sind in der Tabelle 5.8 aufgelistet. Für die Debye-Temperatur wurde  $\Theta_D = 350$  K einge-



**Abbildung 5.50:** Berechnete spezifische Wärme der magnetischen Anregungen  $C_s/Nk_B$  von  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$  in Abhängigkeit von der Temperatur. Dabei ist  $N$  die Anzahl der Spins und  $k_B$  die Boltzmann-Konstante.

**Tabelle 5.8:** Feste Parameter für die Debye-Fits der Wärmeleitfähigkeit entlang ( $\kappa_b$ ) und senkrecht ( $\kappa_a$ ) zu den Spinketten von  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$ .

Parameter	$b$ -Achse	$a$ -Achse
$\Theta_D$ (K)	350	350
$\frac{N}{V}$ ( $10^{28} \text{ m}^{-3}$ )	8.6	8.6
$v_{\text{ph}}$ ( $\text{m s}^{-1}$ )	2665	2665
$L$ ( $10^{-4} \text{ m}$ )	6.4	8.6

setzt. Dieser Wert entspricht ungefähr der Debye-Temperatur  $\Theta_D = 336 \text{ K}$  von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ , das isostrukturell zur  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$  ist [116]. Für die charakteristische Probenlänge  $L$  wurde jeweils die Länge der Probenkante, entlang derer der Wärmestrom floss, eingesetzt.

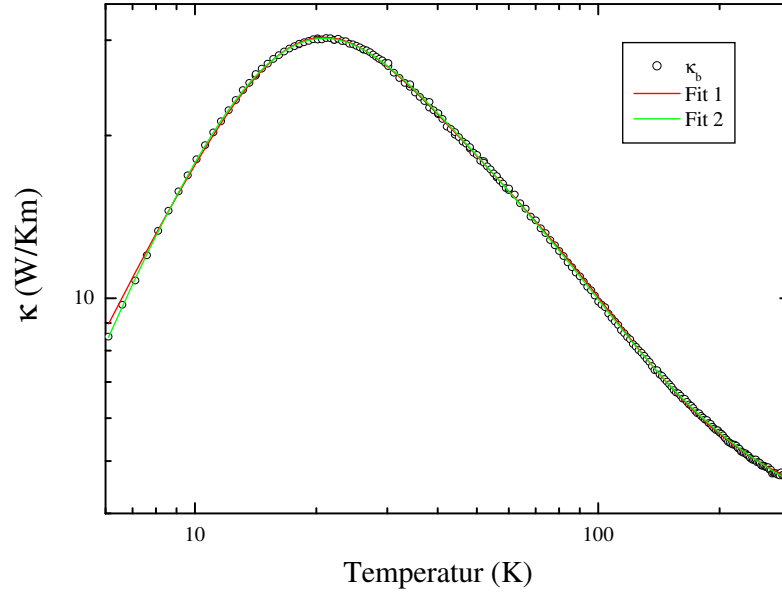
Für die Wärmeleitfähigkeitsdaten entlang der Spinketten ( $\kappa_b$ ) von  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$  wurden zwei Debye-Fits (Fit 1 und Fit 2) durchgeführt. Fit 1 (rote Kurve) und Fit 2 (grüne Kurve) sind in der Abbildung 5.51 zusammen mit den experimentellen Daten von  $\kappa_b$  aufgetragen. Fit 1 wurde im Gegensatz zu Fit 2 ohne den Beitrag der Spin-Gitter-Streuung in der gesamten Streurate der Phononen durchgeführt ( $F = 0$  wurde als fester Parameter benutzt). Alle Parameter, die die beiden Fits ergaben, sind in der Tabelle 5.9 aufgelistet. Fit 1 erzielte eine sehr gute Anpassung an die Messdaten von  $\kappa_b$ , allerdings mit kleinen Abweichungen im Tieftemperaturbereich. Andererseits war die Anpassung an die experimentellen Wärmeleitfähigkeitsdaten, die durch Fit 2 erreicht wurde, im gesamten Temperaturbereich überragend.

Für die Wärmeleitfähigkeitsdaten senkrecht zu den Spinketten ( $\kappa_a$ ) von  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$  wurden drei Debye-Fits (Fit 1, Fit 2 und Fit 3) durchgeführt. Fit 1 (rote Kurve), Fit 2 (grüne Kurve) und Fit 3 (blaue Kurve) sind in der Abbildung 5.52 zusammen mit den experi-



**Tabelle 5.9:** Parameter für die Debye-Fits ohne (Fit 1) und mit (Fit 2) Spin-Gitter-Streuung von  $\kappa_b$  für  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Die unterstrichenen Parameterwerte sind festgelegt und wurden durch den jeweiligen Fit nicht angepasst. Die minimale mittlere phononische freie Weglänge  $\ell_{\min}$  ist bei Fit 1 (bzw. Fit 2) ungefähr gleich groß mit der Gitterkonstante  $c$  (bzw.  $a$ ) von  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Parameter	Fit 1	Fit 2
$D$ ( $10^{-5}$ )	5.0	12.0
$A$ ( $10^{-17}$ s)	3.4	0
$P$ ( $10^{-44}$ s <sup>3</sup> )	5.4	57.0
$B$ ( $10^{-17}$ s K <sup>-1</sup> )	1.4	1.0
$b$	6.5	6.3
$F$ ( $10^{-47}$ s <sup>3</sup> K <sup>-2</sup> )	<u>0</u>	9.6
$\ell_{\min}$ (Å)	11.6	9.9

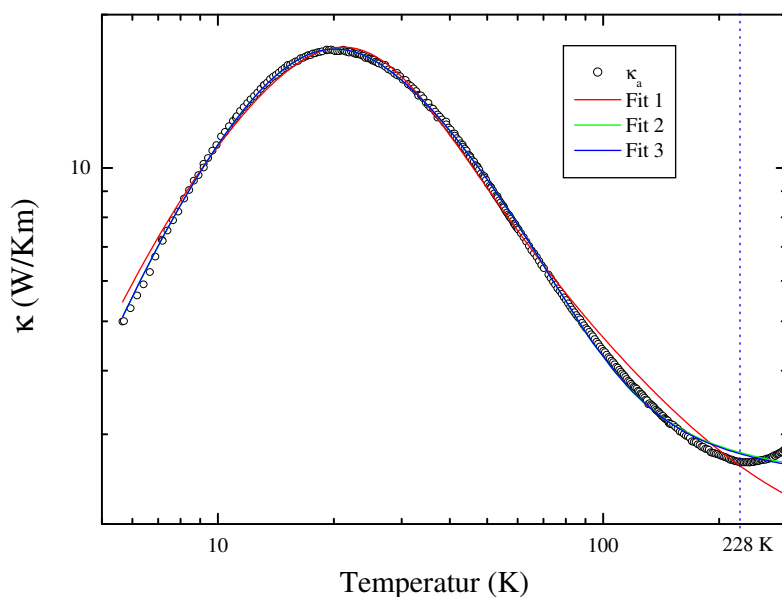


**Abbildung 5.51:** Gemessene Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_b$  von  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (schwarze Kreise) und die beiden Debye-Fits. Die bessere Anpassung an die experimentellen Wärmeleitfähigkeitsdaten erzielte Fit 2 (grüne Kurve), das unter Beachtung der Spin-Gitter-Streuung durchgeführt wurde.

mentellen Daten von  $\kappa_a$  aufgetragen. Fit 1 wurde im Gegensatz zum Fit 2 und Fit 3 ohne den Beitrag der Spin-Gitter-Streuung durchgeführt ( $F = 0$  wurde als fester Parameter benutzt). Alle Parameter, die die drei Fits ergaben, sind in der Tabelle 5.10 aufgelistet. Fit 1 ergab nur eine mittelmäßige Anpassung an die experimentellen Messdaten von  $\kappa_a$ , besonders im Hochtemperaturbereich. Fit 2 dagegen erzielte fast im gesamten Temperaturbereich eine sehr gute Anpassung an die gemessenen Wärmeleitfähigkeitsdaten. Fit 2 konnte nur die Temperaturregion um das Minimum von  $\kappa_a$  bei ca. 236 K nicht geeignet anpassen. Deswegen wurde anschließend Fit 3 nur bis ca. 228 K auf die Messdaten von  $\kappa_a$  durchgeführt. Fit 2 und Fit 3 unterscheiden sich erstaunlicherweise kaum voneinander, wie man in der Abbildung 5.52 sehen kann.

**Tabelle 5.10:** Parameter für die Debye-Fits ohne (Fit 1) und mit (Fit 2 und Fit 3) Spin-Gitter-Streuung von  $\kappa_a$  für  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Die unterstrichenen Parameterwerte sind festgelegt und wurden durch den jeweiligen Fit nicht angepasst. Die minimale mittlere phononische freie Weglänge  $\ell_{\min}$  bewegt sich bei allen drei Debye-Fits zwischen den Gitterkonstanten  $b$  und  $a$  von  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Parameter	Fit 1	Fit 2	Fit 3
$D$ ( $10^{-4}$ )	1.4	1.6	1.6
$P$ ( $10^{-42}$ s <sup>3</sup> )	2.3	1.5	1.5
$B$ ( $10^{-17}$ s K <sup>-1</sup> )	2.7	1.5	1.6
$b$	4.4	6.4	6.3
$F$ ( $10^{-45}$ s <sup>3</sup> K <sup>-2</sup> )	<u>0</u>	2.2	2.1
$\ell_{\min}$ (Å)	5.3	7.0	6.9



**Abbildung 5.52:** Gemessene Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_a$  von  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (schwarze Kreise) und die drei Debye-Fits. Die bessere Anpassung an die experimentellen Wärmeleitfähigkeitsdaten erzielten Fit 2 (grüne Kurve) und Fit 3 (blaue Kurve), die unter Beachtung der Spin-Gitter-Streuung durchgeführt wurden. Das Hochtemperaturminimum bei ca. 236 K konnte leider nicht gefittet werden.

## Fazit

Zusammenfassend kann man über eine größtenteils phononische Wärmeleitfähigkeit in  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sprechen. Die bessere Anpassung an die gemessenen Wärmeleitfähigkeitsdaten für beide Messrichtungen (entlang und senkrecht zu den Spinketten) ergaben jeweils die Debye-Fits, bei denen die Spin-Gitter-Streuung mitberücksichtigt wurde. Der Vergleich des Parameters  $F$ , der in der Spin-Gitter-Streuung eingeht, zwischen den Debye-Fits Fit 2 für  $\kappa_b$  und Fit 2 (bzw. Fit 3) für  $\kappa_a$  zeigt (siehe Tabellen 5.9 und 5.10), dass die Spin-Gitter-Streuung stärker ist bei der Wärmeleitfähigkeit senkrecht zu den Spinketten. Bezüglich

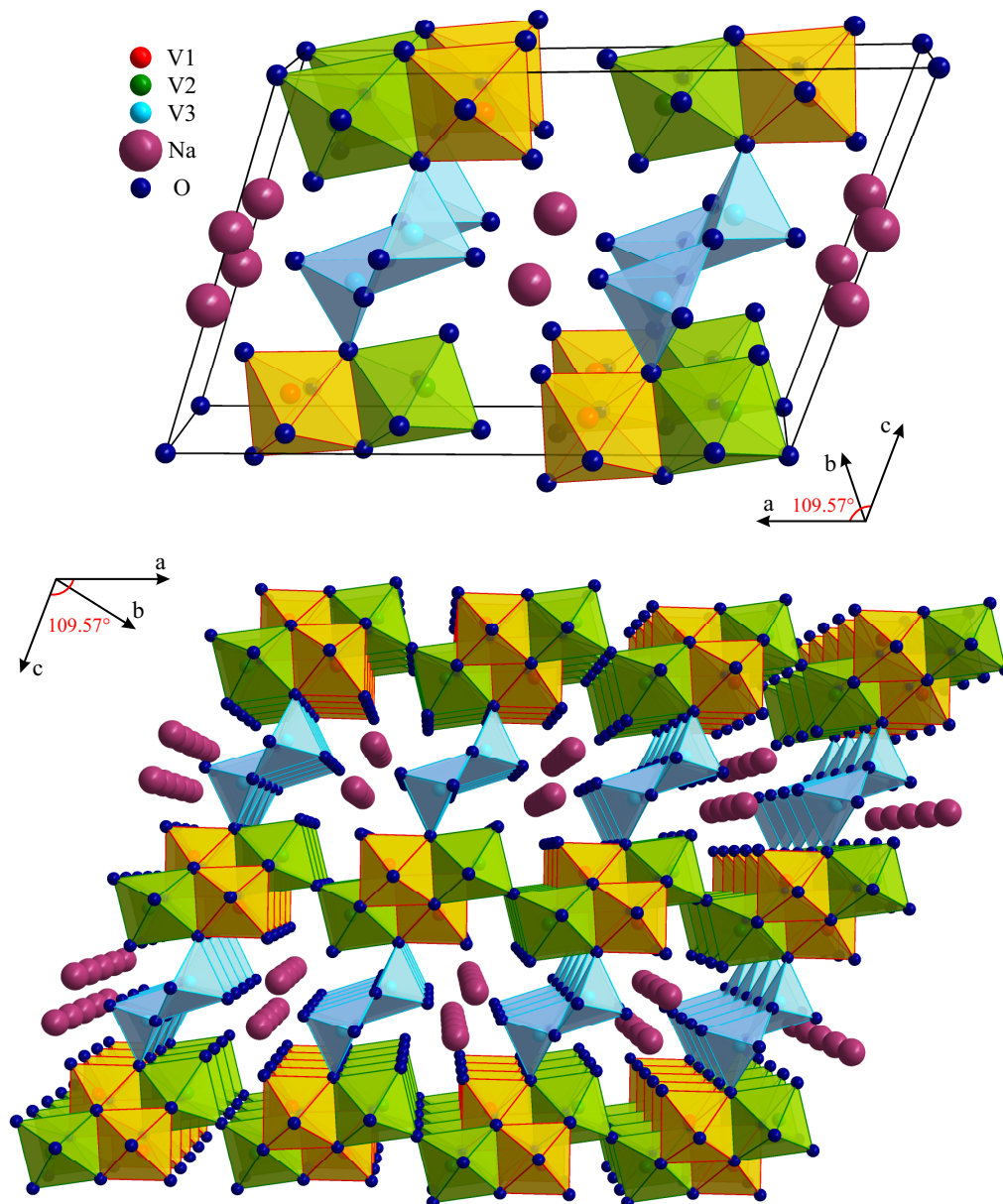
der übrigen Steuungsarten der Phononen zeigt der Vergleich der zugehörigen Debye-Fit-Parameter, dass nur die Streuung der Phononen bei schichtartigen Defekten (Fitparameter A) viel stärker für  $\kappa_a$  ist als für  $\kappa_b$ . Diese Tatsache hat eventuell mit der entlang der kristallographischen  $a$ -Achse starken Wölbung der Schichten von  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu tun (siehe Abbildung 5.44). Der Ursprung der schwachen Schulter von  $\kappa_b$  bei ca. 60 K sowie vor allem des Hochtemperaturminimums von  $\kappa_a$  bei ca. 236 K bleibt dagegen noch ungeklärt.

## 5.4 $\beta$ -Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Die vor kurzem entdeckte unter hohem Druck (8 GPa) befindliche Supraleitung ( $T_C = 8$  K) in  $\beta$ -Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hat erhebliches neues Interesse an dieser Vanadium-Bronze ausgelöst [207]. Es ist das erste System der Vanadatefamilie, das supraleitende Eigenschaften zeigte. Heute ist bekannt, dass auch die Vanadate  $\beta$ -Li<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,  $\beta$ -Ag<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und  $\beta'$ -Cu<sub>0.65</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> unter hohem Druck Supraleiter sind [208, 209]. Vor der Entdeckung seiner supraleitenden Eigenschaften wurde  $\beta$ -Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ohnehin aufgrund der reihenweise in ihm auftretenden Phasenübergänge intensiv untersucht.

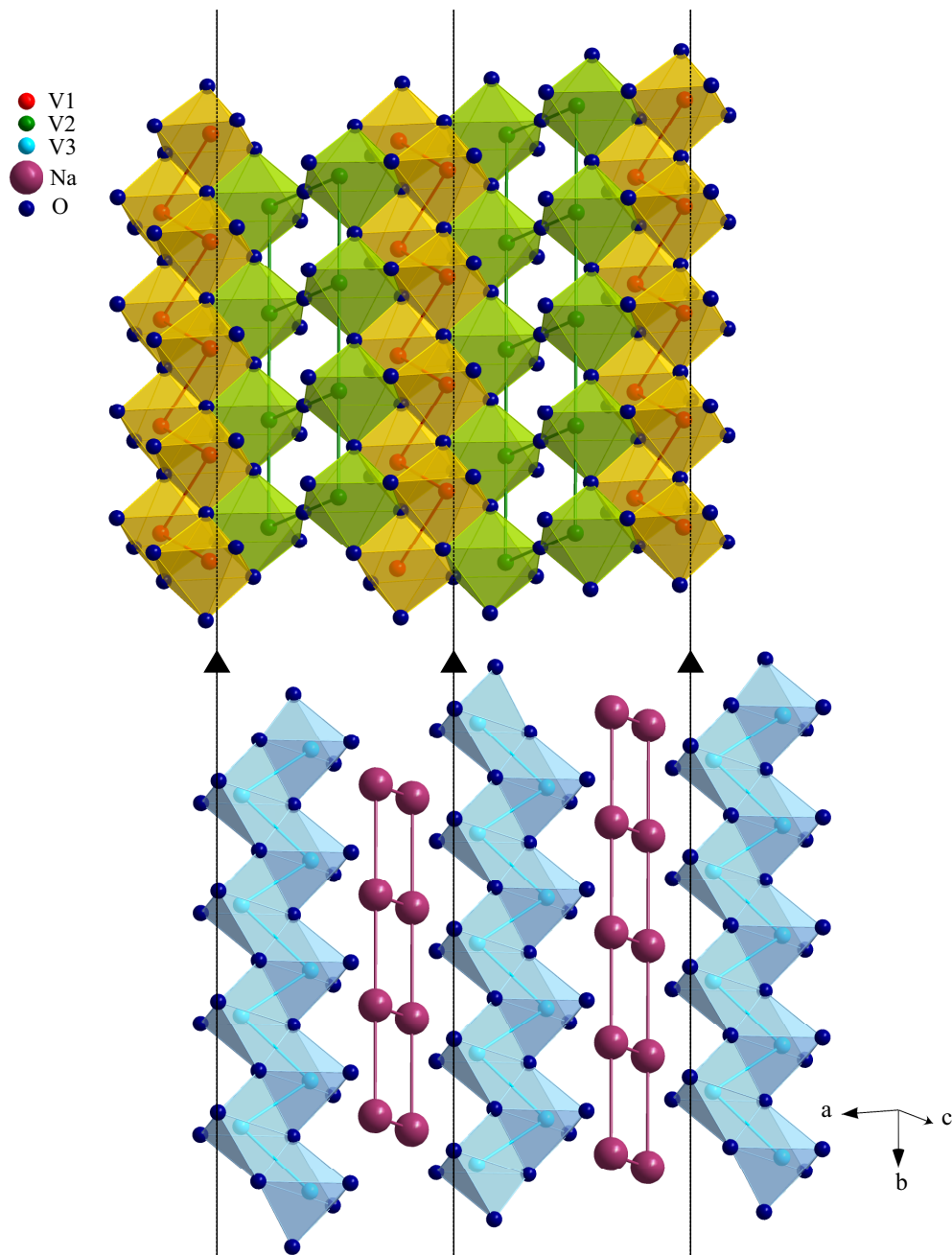
In der  $\beta$ -Phase von Na <sub>$x$</sub> V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kann das Na-Ion Stöchiometriewerte zwischen  $x = 0.21$  und  $x = 0.4$  annehmen (siehe Abbildung 5.27). Die Kristallstruktur von  $\beta$ -Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei Raumtemperatur ist monoklin in der Raumgruppe  $C2/m$  mit den Gitterkonstanten  $a = 10.088$  Å,  $b = 3.617$  Å und  $c = 15.449$  Å und  $\beta = 109.57^\circ$  (Winkel zwischen  $a$  und  $c$ ) [210, 211]. Die Elementarzelle und die Struktur von  $\beta$ -Na <sub>$x$</sub> V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei Raumtemperatur ist in der Abbildung 5.53 zu sehen. Wie bei allen  $\beta$ -Vanadium Bronzen ist die Kristallstruktur auch von  $\beta$ -Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sehr anisotrop. Es existieren drei Sorten von Vanadium-Plätzen (V1, V2 und V3). Die Vanadium-Ionen bilden zwei unterschiedliche Polyeder mit Sauerstoff-Ionen. Die V1 und V2 formen ähnliche V1O<sub>6</sub>- bzw. V2O<sub>6</sub>-Oktaeder und die V3 bilden V3O<sub>5</sub>-Pyramiden. Sowohl die V1O<sub>6</sub>-Oktaeder als auch die V3O<sub>5</sub>-Pyramiden bilden eine Zig-Zag-Kette entlang der kristallographischen  $b$ -Achse (siehe Abbildung 5.54). Entlang der  $b$ -Achse breiten sich auch die V2O<sub>6</sub>-Oktaeder, allerdings in Form einer zweibeinigen Leiter, aus (siehe Abbildung 5.54). Die Natrium-Kationen verhalten sich wie Elektronensponder. Das ist belegt durch <sup>23</sup>Na-Kernspinresonanzexperimente, die aufgrund des fehlenden Knight-shifts zeigen, dass die äußeren  $s$ -Elektronen der Natrium-Ionen in die  $d$ -Schalen der Vanadium-Ionen transferiert worden sind [212]. Dementsprechend kommen die Vanadium-Ionen in  $\beta$ -Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in zwei unterschiedlichen Oxidationsstufen vor, nämlich V<sup>4+</sup> ( $S = 1/2$ ) und V<sup>5+</sup> ( $S = 0$ ) in einem Verhältnis von 1:5. Diese Behauptung wurde in zahlreichen Messungen bestätigt, zum Beispiel in <sup>51</sup>V-Kernspinresonanzexperimenten [212–215] oder in Elektronspinresonanzexperimenten [216]. Die Natrium-Kationen besetzen Gitterplätze (Tunnelplätze), so dass eine zweibeinige Leiter entlang der  $b$ -Richtung gebildet wird (siehe Abbildung 5.54). Im stöchiometrischen Fall  $x = 1/3$  (0.33) ( $\beta$ -Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) wird nur die Hälfte dieser Gitterplätze mit Na-Ionen besetzt. Die Na-Ionen sitzen dann abwechselnd auf einer Seite jeder Sprosse, so dass eine Zig-Zag-Kette innerhalb der Leiter zustandekommt. Eine Abweichung vom stöchiometrischen Fall beeinflusst folglich sowohl die Kristallstruktur (Unordnung) als auch die elektronische Struktur (Ladungsträgerdichte). Tatsächlich werden die speziellen physikalischen Eigenschaften von  $\beta$ -Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> durch geringe Abweichungen von  $x = 1/3$  in der Na-Konzentration drastisch geändert oder sogar völlig unterdrückt [217]. Welche sind aber diese speziellen physikalischen Eigenschaften von  $\beta$ -Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ?

Die elektronischen Eigenschaften von  $\beta$ -Na<sub>0.33</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> werden durch die ausgeprägte strukturelle Anisotropie mit der monoklinen  $b$ -Achse als ausgezeichneter Richtung, entlang der



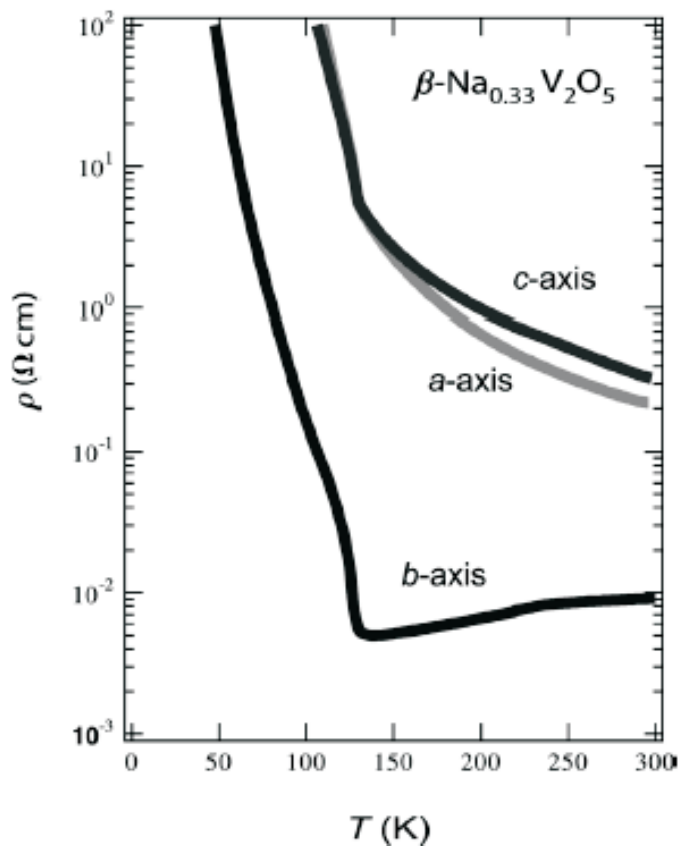
**Abbildung 5.53:** Elementarzelle (*oben*) und Kristallstruktur (*unten*) von  $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  bei Raumtemperatur. Das  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Gerüst enthält drei kristallographisch inäquivalente Vanadium-Atome (V1, V2 und V3) und Sauerstoff-Atome, die  $\text{V}_3\text{O}_5$ -Pyramiden (blau) und  $\text{V}_1\text{O}_6$ - bzw.  $\text{V}_2\text{O}_6$ -Oktaeder (orange bzw. grün) bilden. Alle diese Polyeder gestalten drei unterschiedliche Vanadium-Ketten, die entlang der kristallographischen  $b$ -Richtung verlaufen; die V1-Zig-Zag-Kette, die V2-Leiter und die V3-Zig-Zag-Kette. Die Kristallstruktur bildet Tunnel entlang der  $b$ -Achse. Die Natrium-Kationen bilden zweibeinige Leitern, die sich innerhalb der Tunnel ausbreiten. Die Natrium-Leiternplätze werden im Fall von  $x = 1/3$  ( $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ ) nur zu 50% tatsächlich von Natrium-Ionen besetzt.

die Ketten und die Leitern verlaufen, stark geprägt. Ein metallisches Verhalten wurde nur entlang der kristallographischen  $b$ -Achse beobachtet. Senkrecht dazu (entlang der  $c$ - oder  $a$ -Achse) ist  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  halbleitend [208,217]. Der spezifische Widerstand entlang die-



**Abbildung 5.54:** Die drei Vanadium-Ketten und die Natrium-Leitern in  $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ . *Oben:* Die V1-Zig-Zag-Ketten und die zweibeinigen V2-Leitern. *Unten:* Die V3-Zig-Zag-Ketten und die Natrium-Leitern. Die schwarzen Linien dienen als Schienen entlang denen das zweite Bild (V3-Zig-Zag-Ketten und Natrium-Leitern) unter das erste Bild (V1-Zig-Zag-Ketten und V2-Leitern) gleitet. Die Einrastung erfolgt an den Stellen der Sauerstoff-Atome, die auf diesen Linien liegen und beiden Bildern gemeinsam sind.

ser Richtungen ist etwa zwei Größenordnungen höher als entlang der  $b$ -Richtung (siehe Abbildung 5.55). Die Kurve des spezifischen Widerstandes entlang der  $b$ -Achse deckt einige der physikalischen Eigenschaften von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  auf. Im Hochtemperaturbereich



**Abbildung 5.55:** Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ , gemessen entlang der kristallographischen  $a$ -,  $b$ - und  $c$ -Achse. Aus [208].

beobachtet man bei ca. 240 K eine schwache Steigungsänderung im spezifischen Widerstand entlang der  $b$ -Richtung. Yamada und Ueda interpretierten dieses Verhalten als einen Phasenübergang in  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  [217]. Durch Röntgendiffraktionsmessungen wurde herausgefunden, dass bei Temperaturen kleiner als  $T_{\text{Na}} \simeq 230$  K eine langreichweitige Ordnung der Natrium-Atome in Form einer Zig-Zag-Kette entlang der  $b$ -Achse vorliegt, die zu einer Verdoppelung der Gitterkonstante  $b$  ( $a \times 2b \times c$ -Überstruktur) führt [217, 218].

Das auffallendste Merkmal der Kurve des spezifischen Widerstandes trifft man allerdings bei mittleren Temperaturen an, nämlich bei  $T_{\text{MI}} \simeq 130$  K. Das ist ein Metall-Isolator (MI)-Übergang. Alle stöchiometrischen  $\beta$ -Vanadium-Bronzen durchlaufen diesen MI-Übergang im Temperaturbereich von ca. 90 K bis ca. 180 K [97, 219]. Als Ursache des MI-Überganges wurde eine Ladungsordnung der Vanadium-Ionen vorgeschlagen, die von einer Gittermodulation entlang der  $b$ -Richtung mit einer Periode von  $6b$  begleitet wird [218, 220]. Die beiden bis jetzt diskutierten Übergänge sind auch in den Messkurven der spezifischen Wärme in Form eines Peaks (MI-Übergang) und einer Steigungsänderung (Na-Atome-Ordnung) zu sehen [221] (siehe Abbildung 5.56).

Bei Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der thermischen Ausdehnung wurde bei  $T_{\text{N}} \simeq 24$  K ein weitere Anomalie beobachtet [179, 217, 219] (siehe Abbildung 5.57). Diese Anomalie wurde als Übergang zur einer langreichweitigen antiferromagnetischen Ordnung interpretiert, die durch Kernspinresonanzmessungen bekräftigt wird [214, 215, 219]. Mit-

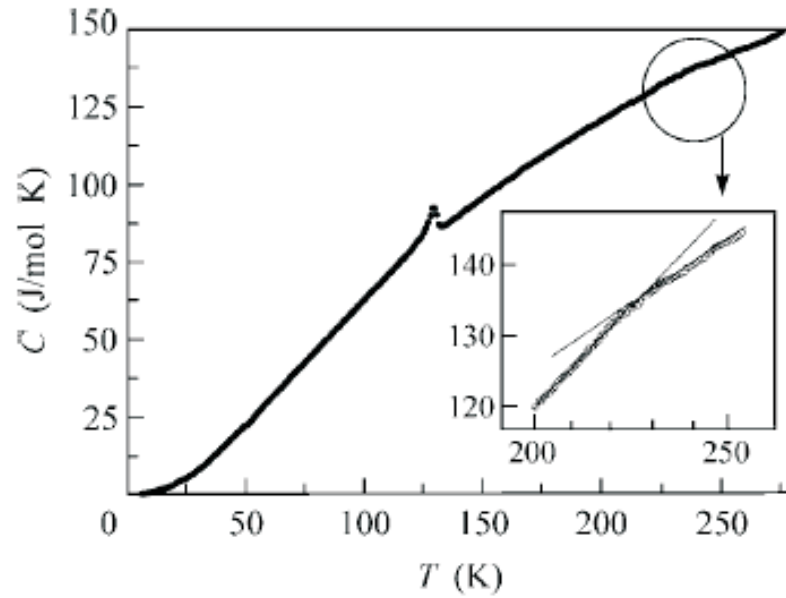


Abbildung 5.56: Spezifische Wärme von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ . Aus [221].

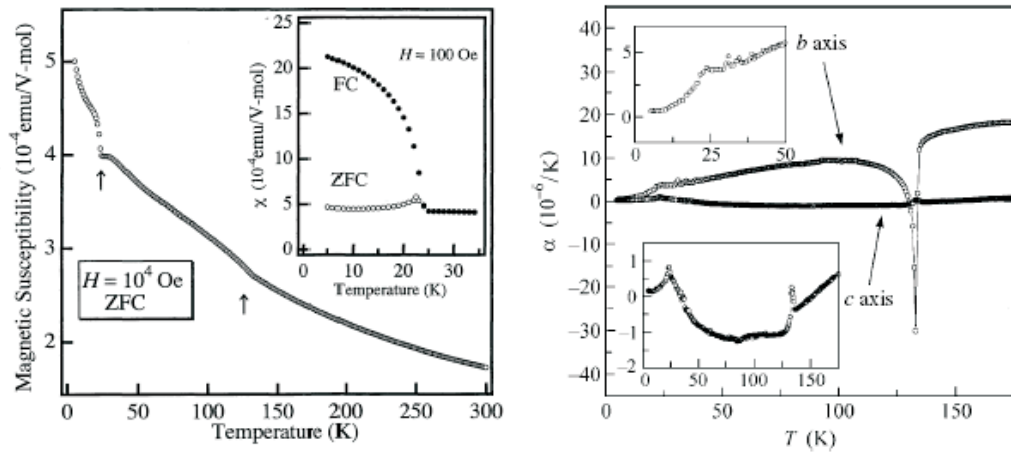
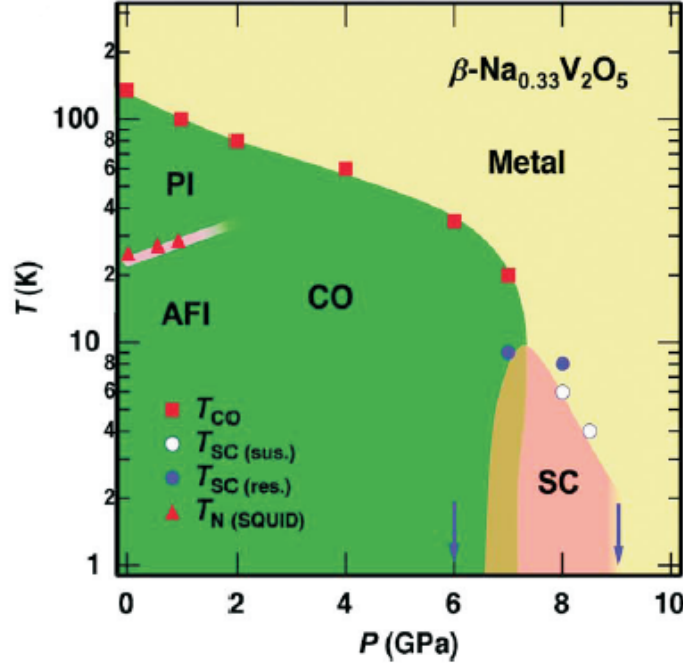


Abbildung 5.57: Links: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität gemessen an Pulver von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  in einem externen Magnetfeld von  $10^4$  Oe. Das Inset zeigt die magnetische Suszeptibilität gemessen in  $H = 10^2$  Oe. Beide  $\chi$ -Kurven sind pro mol Vanadium (V) normiert. Aus [217]. Rechts: Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_i$  entlang der kristallographischen  $b$ - und  $c$ -Achse, gemessen an einer einkristallinen Probe von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ . Die Insets zeigen das Verhalten von  $\alpha_b(T)$  in der Umgebung von  $T_N$  und die Temperaturabhängigkeit von  $\alpha_c$  in einem geeignet skalierten  $\alpha$ - $T$ -Fenster. Aus [221].

tels Elektronenspinresonanz- und Magnetisierungsmessungen wurde die geordnete Phase als gekanteter Antiferromagnet identifiziert, mit der antiferromagnetischen Richtung entlang der  $a$ -Achse und der Richtung der resultierenden spontanen Magnetisierung parallel zur  $b$ -Achse [179, 219]. Die auftretende Verkantung aus der  $ac$ -Ebene heraus wurde auf die Dzyaloshinski-Moriya-Wechselwirkung [222, 223] zurückgeführt, die bei nicht zentrosymmetrischer Umgebung zwischen benachbarten magnetischen Momenten auftreten kann.





**Abbildung 5.58:** Das Druck-Temperatur ( $p$ - $T$ )-Phasendiagramm von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ . **CO**: ladungsgeordnete Phase, **SC**: supraleitende Phase, **PI**: paramagnetisch isolierende Phase, **AFI**: antiferromagnetisch isolierende Phase,  $T_{\text{CO}}$  (rote Quadrate): Phasenübergangstemperatur zur Ladungsordnung,  $T_{\text{SC}}$  (Kreise): Phasenübergangstemperatur zur Supraleitung,  $T_{\text{N}}$  (rote Dreiecke): Übergangstemperatur zur antiferromagnetischen Phase. Aus [208].

Die Anwendung von hydrostatischem Druck bei elektrischen Widerstands- und Suszeptibilitätsmessungen hat einen weiteren Phasenübergang in  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  wie auch in  $\beta'\text{-Cu}_{0.65}\text{V}_2\text{O}_5$  enthüllt, nämlich die Supraleitung [207, 209]. Die  $\beta(\beta')$ -Vanadium Bronzen sind die ersten supraleitenden Vanadiumoxide. Yamauchi et al. präsentierten ein  $p$ - $T$ -Phasendiagramm für  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  [208], das in der Abbildung 5.58 zu sehen ist. Man sieht, dass die supraleitende Phase an die isolierende Ladungsordnungsphase angrenzt. Das ist das erste Beispiel eines direkten Phasenüberganges von Ladungsordnung zur Supraleitung. Mit steigendem hydrostatischen Druck wird die ladungsgeordnete Phase sukzessive bis zur Erscheinung der supraleitenden Phase bei  $T_{\text{C}} \simeq 10$  K und  $P < 8$  GPa unterdrückt. Mit weiter zunehmendem Druck wird jetzt die supraleitende Phase unterdrückt,  $T_{\text{C}}$  sinkt bis auf 4 K bei 8.5 GPa und unterhalb 2 K bei 9 GPa, dem höchsten Druck und der tiefsten Temperatur, die mit dem experimentellen Aufbau von Yamauchi et al. erreichbar sind. Das  $P$ - $T$ -Phasendiagramm von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  wurde mit den entsprechenden Phasendiagrammen von  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  [224] ( $\pi$ -Elektron System), in dem eine Spindichtewellenphase mit der supraleitenden Phase benachbart ist oder  $\text{CeCu}_2\text{Ge}_2$  [225] und  $\text{UGe}_2$  [226] ( $f$ -Elektron System), in denen eine magnetisch geordnete Phase an die Supraleitung angrenzt, verglichen. Bei diesen Systemen wurde für eine enge Beziehung zwischen den Spinfluktuationen und der Supraleitung argumentiert. In  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  konkurriert die supraleitende Phase mit der ladungsgeordneten Phase. Die Vermutung liegt dann folglich nahe, dass die Ladungsfluktuationen eine wichtige Rolle bei der Entstehung der Supraleitung in  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  spielen könnten [208, 209].

Wir betrachten jetzt etwas ausführlicher das mikroskopische Bild der ladungsgeordneten



Phase von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ . Viele Ladungsordnungsmuster wurden bis heute diskutiert, die auf den Resultaten der magnetischen Strukturanalyse basieren. Itoh et al. behaupteten bei ihrem Versuch das Kernspinresonanz-Spektrum der antiferromagnetischen Phase von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  zu erklären, dass sich die magnetischen  $\text{V}^{+4}$ -Ionen kettenartig auf der Hälfte der V1- oder V2-Plätze anordnen und dass die V3-Plätze ausschließlich durch die unmagnetischen  $\text{V}^{+5}$ -Ionen besetzt sind [215]. Nishimoto und Ohta bestätigten, dass eine kettenartige Ladungslokalisierung in den V1-Plätzen energetisch am günstigsten ist (sie besitzt die niedrigste Madelung-Energie) [227]. Ueda et al. haben darauf hingewiesen, dass die kettenartige Ladungslokalisierung sowohl das antiferromagnetische Verhalten der Vanadium-Bronzen mit monovalentem Kation als auch die Entstehung der Spinlücke bei den Vanadium-Bronzen mit bivalentem Kation erklären könnte [219]. Yamaura et al. haben eine rechteckförmige Ladungsdisproportionierung in den V2-Leitern vorgeschlagen, welche auf den atomaren Verschiebungen (V-O Bindungslänge) unterhalb von  $T_{\text{MI}}$  basiert [218]. In diesem Model wird die Ladung so in den V2-Leitern verteilt, dass ein Ladungsdichtemuster mit einer Periode von  $6b$  entlang der kristallographischen  $b$ -Achse entsteht. Auf der anderen Seite schlagen Heinrich et al. eine blockweise Ladungsordnung in den V1-Plätzen vor, die genauso ein Ladungsdichtemuster mit einer Periode von  $6b$  entlang der  $b$ -Richtung verursacht [228]. Messungen der optischen Leitfähigkeit haben eine starke Elektron-Phonon-Kopplung in  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  aufgedeckt [229]. Diese Tatsache unterstützt die Annahme, dass die Ladungsträger in  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  kleine Polaronen sind. Photoemissionsspektroskopie-Messungen zeigen, dass die Elektronen entweder die V2-Leitern oder die V1-Zig-Zag-Ketten oder beide gleichzeitig besetzen [230]. Vor kurzem haben Nagai et al. inelastische Neutronenstreuungsexperimente in  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  bei Temperaturen kleiner als  $T_{\text{N}} \simeq 24$  K durchgeführt [220]. Die Analyse der magnetischen Struktur hat gezeigt, dass sich die magnetischen Momente hauptsächlich in den V1- und V2-Plätzen befinden und ein signifikanter Anteil der Spins auch auf den V3-Plätzen sitzt. Es wurde ein V3-V1-V2-V2-V1-V3-Clustermodell für die Ladungsordnung in  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  vorgeschlagen. Die Spins sind senkrecht zur kristallographischen  $b$ -Richtung orientiert und besitzen eine Modulationsperiode (inklusive des Vorzeichens) von  $6b$ . Die Spindichte (und folglich die Ladungsdichte) ändert sich dementsprechend mit einer Periode von  $3b$  entlang der  $b$ -Achse. Die  $6b$ -Gittermodulation entlang der  $b$ -Richtung, die sich bei  $T_{\text{MI}} \simeq 130$  K ereignet, kommt durch eine Instabilität im Elektron-Gitter-System zustande, die eine  $3b$ -Gittermodulation verursacht, zusätzlich zur schon existierenden  $2b$ -Gittermodulation (bei  $T < T_{\text{Na}} \simeq 230$  K) durch die Natrium-Ordnung.

Vor kurzem haben Susuki et al. durch  $^{51}\text{V}$ -Kernspinresonanzexperimente an einem kleinen Einkristall von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  mit hoher Qualität die lokalen magnetischen Suszeptibilitäten und die Elektronendichte untersucht [231]. Die Autoren behaupten, dass der V1-Platz die höchste Magnetisierung von allen drei möglichen Vanadium-Plätzen in der metallischen Phase von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  ( $T \geq T_{\text{MI}}$ ) besitzt. Um die magnetischen und elektronischen Eigenschaften der metallischen Phase von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  erklären zu können, haben Susuki et al. ein Modell, das aus schwach gekoppelten Leitern (einer V2-V2 Leiter und zwei V1-V3 Leitern) besteht, entwickelt. Innerhalb dieses Modells ist die Elektronendichte gleich verteilt auf beiden V2-Plätzen der V2-V2 Leiter, im Gegensatz zur V1-V3 Leiter, in der der V1-Platz eine höhere  $3d$ -Elektronendichte als der V3-Platz besitzt. Bei  $T > T_{\text{Na}}$  ist diese Elektronendichteverteilung uniform auf jedem Vanadium-Platz in den Leitern. Im Temperaturbereich  $T_{\text{MI}} \leq T \leq T_{\text{Na}}$  kann dann die Ordnung der Na-Atome zu einer schwachen  $2b$ -Modulation der Elektronendichteverteilung auf jeden Vanadium-Platz entlang der  $b$ -Achse führen. Die elektronischen und magnetischen Wechselwirkungen dieses

Modells stehen im Einklang mit dem Modell, das Doublet und Lepetit für  $\beta$ - $\text{Sr}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  vorgeschlagen haben [232] und widersprechen dem V3-V1-V2-V2-V1-V3-Clustermodell von Nagai et al. [220].

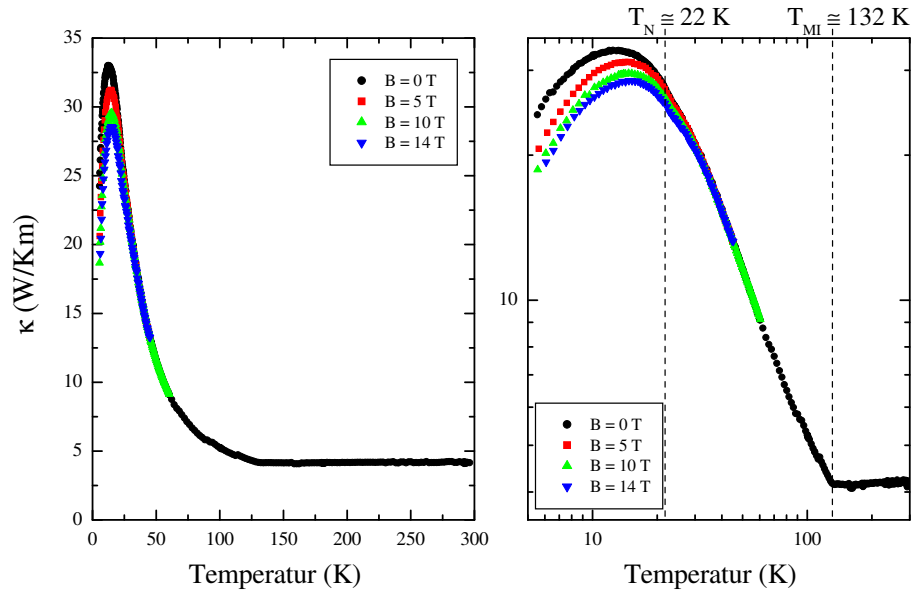
#### 5.4.1 Wärmeleitfähigkeitsmessungen an $\beta$ - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$

Es wurde die Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit entlang der kristallographischen  $b$ -Achse und senkrecht dazu an Einkristallen von  $\beta$ - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  gemessen. Die Messung der Wärmeleitfähigkeit senkrecht zur kristallographischen  $b$ -Richtung wurde weder entlang der kristallographischen  $a$ -Richtung noch entlang der kristallographischen  $c$ -Richtung durchgeführt. Sowohl die  $a$ -Achse als auch die  $c$ -Achse waren bezüglich der Messrichtung von  $\kappa$  verkippt, die erste um ca.  $40^\circ$  und die zweite um ca.  $30^\circ$ . Das wurde durch Messungen im Einkristalldiffraktometer an unserem Institut festgestellt [233]. Aufgrund der Probengeometrie und der Empfindlichkeit der Kristalle gegenüber diversen Lösungsmitteln war es leider nicht möglich eine Probe entlang der kristallographischen  $a$ - oder  $c$ -Achse zu schneiden. Des Weiteren wird der Einfachheit halber die Richtung, in der die Wärmeleitfähigkeit senkrecht zur  $b$ -Achse gemessen wurde, als  $ac$ -Richtung bezeichnet. Die Einkristalle von  $\beta$ - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  wurden von der Arbeitsgruppe von Professor Touru Yamauchi, aus dem Institut für Festkörperphysik der Universität von Tokyo (Japan), hergestellt. Für die  $\kappa$ -Messungen entlang der  $b$ -Achse wurde eine Probe (Probe 0) mit Abmessungen ( $b \times ac \times ac$ ) =  $(5.5 \times 1.42 \times 0.42) \text{ mm}^3$  verwendet. Der Einkristall (Probe 1), der für die Wärmeleitfähigkeitsmessungen entlang der  $ac$ -Richtung verwendet wurde, wurde aus der Probe 0 in der  $b$ -Richtung abgeschnitten und hat folgende Abmessungen: ( $ac \times b \times ac$ ) =  $(1.46 \times 1.42 \times 0.42) \text{ mm}^3$ . Der Wärmestrom floss entlang der Kante, die 1.46 mm lang ist.

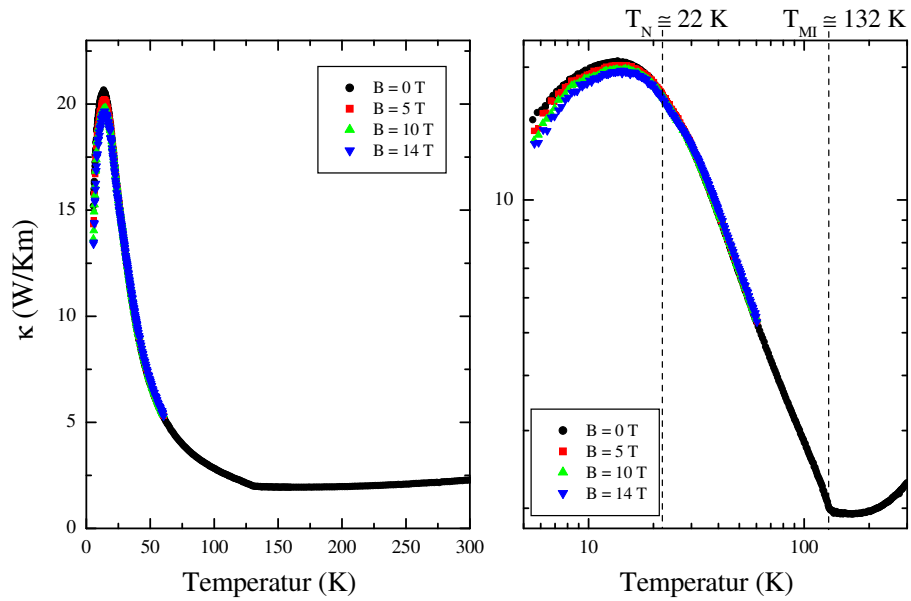
Der Strahlungsbeitrag bezüglich des Probenheizers und der Probe zur gemessenen Wärmeleitfähigkeit wurde via Gleichung 4.6 berechnet und von den gemessenen Daten abgezogen. Der Strahlungsbeitrag macht sich ab ca. 120 K bemerkbar und verursacht bei ca. 300 K eine Zunahme von ungefähr 16 % der „wahren“ Wärmeleitfähigkeit der Probe entlang der kristallographischen  $b$ -Achse. Senkrecht dazu ist aufgrund der geeigneteren Probenabmessungen der Strahlungsbeitrag bezüglich des Probenheizers und der Probe zur gemessenen Wärmeleitfähigkeit jedoch vernachlässigbar klein (er bewirkt eine Zunahme der „wahren“ Wärmeleitfähigkeit der Probe um ca. 3 % bei ca. 300 K).

In den Abbildungen 5.59 und 5.60 ist die Wärmeleitfähigkeit von  $\beta$ - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  entlang ( $b$ -Achse) bzw. senkrecht ( $ac$ -Richtung) zu den Vanadium-Ketten und -Leitern als Funktion der Temperatur sowohl im Nullfeld als auch in drei externen Magnetfeldern von 5 T, 10 T und 14 T aufgetragen. Beide Wärmeleitfähigkeitskurven zeigen ein ausgeprägtes Tieftemperaturmaximum bei ungefähr derselben Temperatur (bei ca. 12 K bzw. 14 K entlang und senkrecht zu den Ketten/Leitern) und ein ebenso deutliches Hochtemperaturminimum bei der Temperatur des MI-Überganges ( $T_{\text{MI}} \simeq 132 \text{ K}$ ). Des Weiteren kann man bei der Temperatur des antiferromagnetischen Überganges ( $T_{\text{N}} \simeq 22 \text{ K}$ ) eine leichte Änderung der Steigung bei den Wärmeleitfähigkeitskurven erkennen. Bei der Temperatur  $T_{\text{Na}} \simeq 230 \text{ K}$ , bei der die Ordnung der Natrium-Atome erfolgt, wurde in den beiden Wärmeleitfähigkeitskurven keine Unregelmäßigkeit beobachtet. Die beiden Sprünge in der Wärmeleitfähigkeitskurve entlang der  $b$ -Achse (siehe Abbildung 5.59) bei den Temperaturen von ca. 90 K und ca. 114 K sind experimentell bedingt und sollten nicht als Anomalien betrachtet werden.

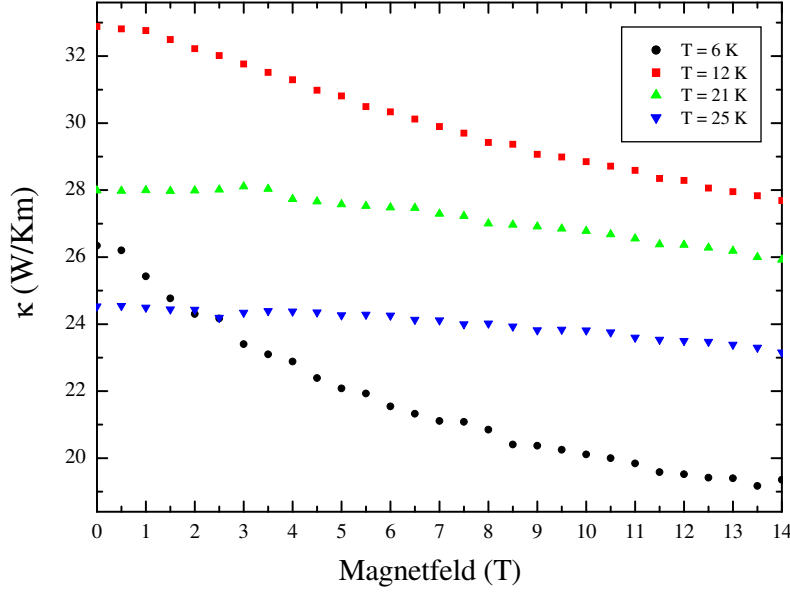
Die Magnetfeldabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit entlang der beiden gemessenen Rich-



**Abbildung 5.59:** Wärmeleitfähigkeit von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  entlang der  $b$ -Achse (Ketten-/Leitern-Richtung) als Funktion der Temperatur im Nullfeld und in drei unterschiedlichen Magnetfeldern (5 T, 10 T und 14 T). Im *linken* Diagramm sind die entsprechenden Größen linear und im *rechten* logarithmisch aufgetragen.



**Abbildung 5.60:** Wärmeleitfähigkeit von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  entlang der  $ac$ -Richtung (senkrecht zur Ketten-/Leitern-Richtung) als Funktion der Temperatur im Nullfeld und in drei unterschiedlichen Magnetfeldern (5 T, 10 T und 14 T). Im *linken* Diagramm sind die entsprechenden Größen linear und im *rechten* logarithmisch aufgetragen.

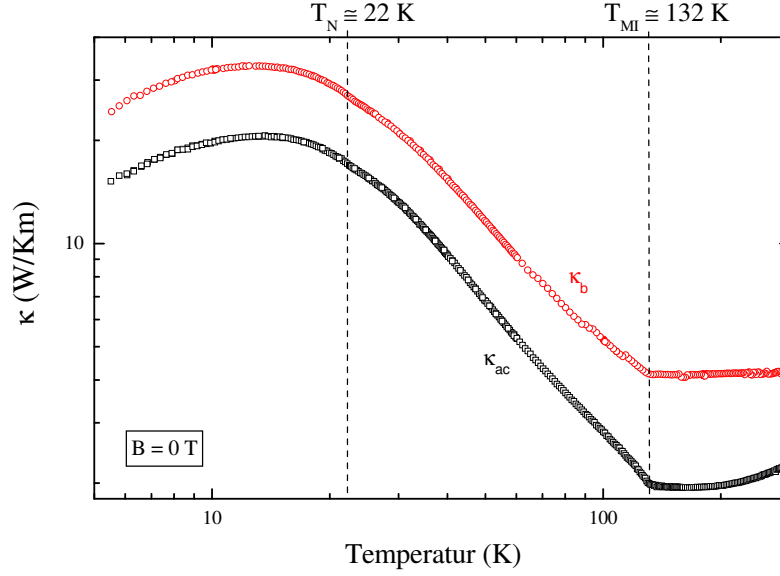


**Abbildung 5.61:** Wärmeleitfähigkeit von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  entlang der  $b$ -Achse (Ketten-/Leitern-Richtung) als Funktion des Magnetfeldes bei vier konstanten Temperaturen, nämlich bei 6 K, 12 K, 21 K und 25 K.

tungen ist jedoch unterschiedlich. Die Wärmeleitfähigkeit entlang der magnetischen Richtung ( $\kappa_b$ ) zeigt eine starke Magnetfeldabhängigkeit. Das maximal eingesetzte Magnetfeld von 14 T bewirkt eine Unterdrückung von ca. 18 % von  $\kappa_b$  im Bereich des Tieftemperaturmaximums. Außerdem beobachtet man eine leichte Verschiebung des Tieftemperaturmaximums zu höheren Temperaturen bei wachsendem Magnetfeld.  $\kappa_b$  ist gegen das Magnetfeld für vier unterschiedliche Temperaturen vor dem Tieftemperaturmaximum bei  $T \simeq 6$  K, am Tieftemperaturmaximum bei  $T \simeq 12$  K und in der Nähe des antiferromagnetischen Überganges bei  $T \simeq 21$  K und  $T \simeq 25$  K in der Abbildung 5.61 aufgetragen. Man erkennt bei allen vier Temperaturen eine fast lineare Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit vom angelegten Magnetfeld. Bei den tiefsten Temperaturen (6 K und 12 K) ist die Steigung größer als bei den höchsten Temperaturen (21 K und 25 K). Die Magnetfeldabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit senkrecht zur magnetischen Achse ( $\kappa_{ac}$ ) zeigt dagegen nur eine leichte Magnetfeldabhängigkeit.  $\kappa_{ac}$  wird nur um ca. 6 % durch das maximale Magnetfeld von 14 T im Temperaturbereich des Maximums unterdrückt. Dieser Wert befindet sich innerhalb der Toleranzgrenzen der Thermoelementeneichung (ca. 10 %). Dementsprechend wird die Magnetfeldabhängigkeit von  $\kappa_{ac}$  als vernachlässigbar klein betrachtet.

Um einen besseren Vergleich zu ermöglichen sind die Nullfeldkurven der beiden gemessenen Wärmeleitfähigkeiten  $\kappa_b$  und  $\kappa_{ac}$  in der Abbildung 5.62 zusammen aufgetragen. Sofort auffallend ist der erstaunlich ähnliche Kurvenverlauf im Temperaturbereich vor dem MI-Übergang. Nach dem MI-Übergang bleibt  $\kappa_b$  fast konstant, im Gegensatz zu  $\kappa_{ac}$ , das stetig mit der Temperatur steigt. Im gemessenen Temperaturbereich (5.5 K - 300 K) ist  $\kappa_{ac}$  stets kleiner als  $\kappa_b$ .

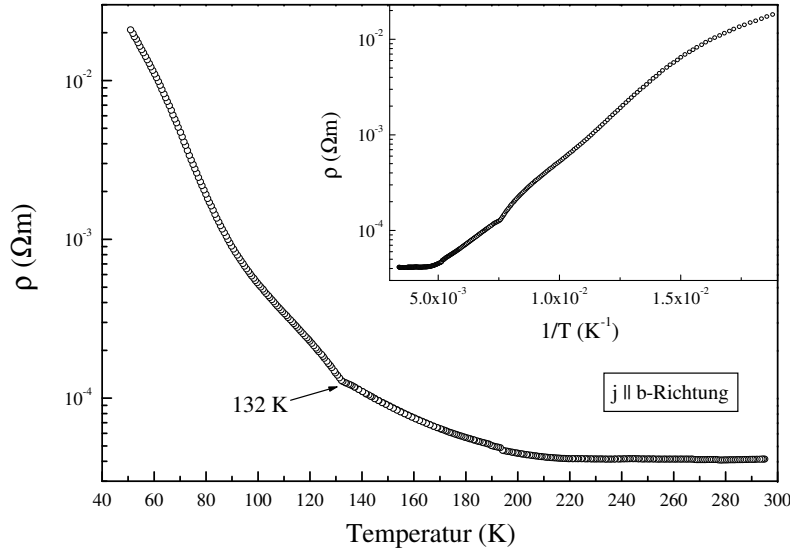
Angesichts der geringen qualitativen Anisotropie zwischen den Wärmeleitfähigkeitskurven entlang ( $\kappa_b$ ) und senkrecht ( $\kappa_{ac}$ ) zu den Spinketten/Spinleitern wurde auch hier angenommen, dass die Wärme vorwiegend durch die Phononen getragen wird. An den Wärmeleitfähigkeitsmessungen von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  wurden jedoch keine Debye-Fits durchgeführt.



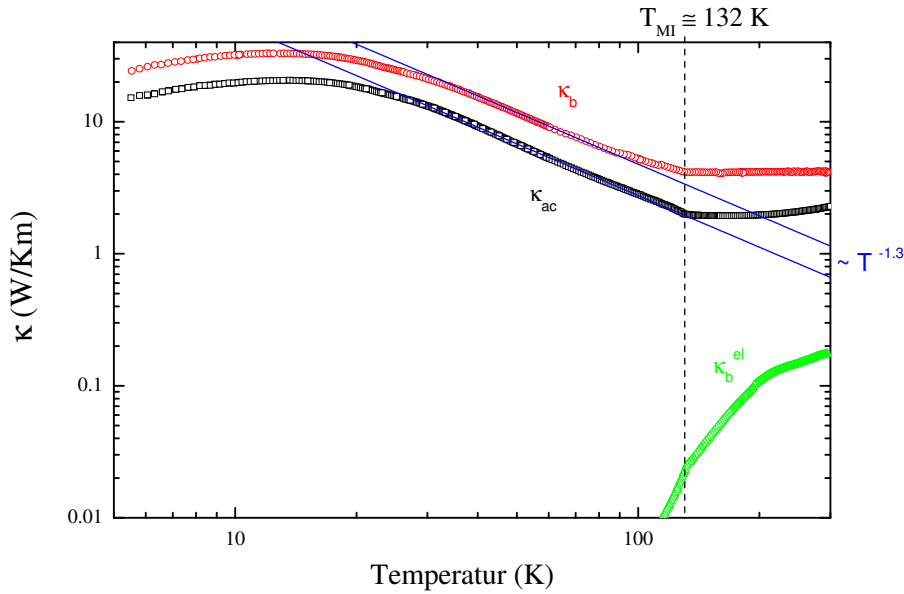
**Abbildung 5.62:** Wärmeleitfähigkeit von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  entlang der Ketten/Leitern ( $\kappa_b$ ; rote Kreise) und senkrecht dazu ( $\kappa_{ac}$ ; schwarze Quadrate) im Nullfeld. Beide Kurven zeigen einen ähnlichen qualitativen Verlauf bezüglich ihre Extremitäten. In den gemessenen Temperaturbereich wurden zwei Übergänge in  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  beobachtet, nämlich der MI-Übergang bei  $T_{\text{MI}} \simeq 132$  K und der Übergang zur antiferromagnetischen Ordnung bei  $T_N \simeq 22$  K. Der Übergang zur Ordnung der Natrium-Atome bei  $T_{\text{Na}} \simeq 230$  K könnte durch die Wärmeleitfähigkeitsmessungen nicht beobachtet werden.

Der Grund dafür liegt hauptsächlich darin, dass heute keine Substanz, die isostrukturell zu  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  ist, existiert, deren spezifische Wärme phononischen Ursprungs ist. Es ist deshalb nicht möglich, die spezifische Wärme der magnetischen Anregungen  $C_s$  von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  durch die Subtraktion der phononischen spezifischen Wärme der isostrukturellen Substanz aus der gesamten spezifischen Wärme von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  (ähnlich wie im Fall von  $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ ) abzuschätzen. Außerdem hätte selbst wenn  $C_s$  von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  abschätzbar wäre, ein Debye-Fit durch die Gleichungen 2.27, 2.28, 2.29 und 2.30, bei einer entsprechenden Spin-Gitter-Streurate ( $\tau_{\text{sl}}^{-1} = F\omega^4 T^2 C_s$ ) in der gesamten Streurrate der Phononen wegen der qualitativen Ähnlichkeit der spezifischen Wärme von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  (Abbildung 5.56) und  $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$  (Abbildung 5.39) höchstwahrscheinlich das Wärmeleitfähigkeitsminimum bei  $T_{\text{MI}} \simeq 132$  K nicht fitten können (ähnlich wie im Fall von  $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ ). Die Streuung der Phononen an den magnetischen Anregungen ist also wahrscheinlich nicht der Grund für die starke Unterdrückung der Wärmeleitfähigkeit um den Metall-Isolator-Übergang. Eine andere mögliche Erklärung für die Abweichung der gemessenen Wärmeleitfähigkeitskurven von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  aus der typischen phononischen Wärmeleitfähigkeit, bei der kein Minimum existiert, wäre dann die Existenz eines zusätzlichen Beitrages zur Wärmeleitfähigkeit, der nach dem Phasenübergang ersichtlich wird. Die Tatsache, dass es sich bei  $T_{\text{MI}} \simeq 132$  K um einen Metall-Isolator-Übergang handelt, bekräftigte die Annahme, dass der zusätzliche Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit elektronischen Ursprungs sein könnte. Aus diesem Grund wurde der spezifische Widerstand von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  entlang der Spinketten/Spinleitern ( $b$ -Richtung) an der Probe 1 als Funktion der Temperatur gemessen (siehe Abbildung 5.63).

Der Vergleich des hier gemessenen spezifischen Widerstandes mit den Widerstandsdaten



**Abbildung 5.63:** Spezifischer Widerstand von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  entlang der Spinketten/Spinleitern ( $b$ -Richtung) als Funktion der Temperatur. *Inset:* Arrhenius-Plot von  $\rho$ .



**Abbildung 5.64:** Elektronische Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_b^{\text{el}}$  (grüne Dreiecke) von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  entlang der  $b$ -Richtung, berechnet durch das Wiedemann-Franz-Gesetz. Zum Vergleich sind auch die gemessenen Wärmeleitfähigkeiten  $\kappa_b$  (rote Kreise) und  $\kappa_{\text{ac}}$  (schwarze Quadrate) zusammen aufgetragen. Die blauen Kurven sind proportional zu  $T^{-1.3}$ .

von Yamauchi et al. (siehe Abbildung 5.55) zeigt, dass beide Widerstandskurven sich im Temperaturbereich nach dem Phasenübergang ( $T > 132 \text{ K}$ ) in derselben Größenordnung befinden. Mit Hilfe des Wiedemann-Franz-Gesetzes (siehe Gleichung 2.34) wurde dann die elektronische Wärmeleitfähigkeit entlang der  $b$ -Richtung von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  ( $\kappa_b^{\text{el}}$ ) aus den gemessenen Daten des spezifischen Widerstandes an der Probe 1 berechnet. In der

Abbildung 5.64 ist  $\kappa_b^{\text{el}}$  zusammen mit den gemessenen  $\kappa_b$  und  $\kappa_{ac}$  von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die blauen Kurven sind proportional zu  $T^{-1.3}$  und repräsentieren abschätzungsweise eine reine phononische Wärmeleitfähigkeit für  $\kappa_b$  und  $\kappa_{ac}$  nach dem Metall-Isolator-Übergang. Man muss hier noch erwähnen, dass diese Abschätzung ohne die Berücksichtigung einer minimalen mittleren freien Weglänge  $\ell_{\text{min}}$  der Phononen (siehe Gleichung 2.30) stattgefunden hat. Ein  $\ell_{\text{min}}$  in der Größenordnung der Gitterkonstanten von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  würde die blauen Wärmeleitfähigkeitsfitkurven besonders im Hochtemperaturbereich zu etwas höheren Absolutwerten zwingen. In der Abbildung 5.64 ist ersichtlich, dass  $\kappa_b^{\text{el}}$  nicht für den ungewöhnlichen Temperaturverlauf von  $\kappa_b$  bei  $T > 132$  K verantwortlich ist. Im Fall von  $\kappa_{ac}$  ist aufgrund der Tatsache, dass die Widerstandsdaten senkrecht zu den Spinketten/Spinleitern ( $a$ - und  $c$ -Richtung) um mehr als eine Größenordnung größer sind als die parallel dazu (siehe Abbildung 5.55), eine ähnliche Situation zu erwarten. Ein zusätzlicher elektronischer Beitrag zur phononischen Wärmeleitfähigkeit von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ , der nach dem Metall-Isolator-Übergang in Kraft tritt, wäre damit äußerst unglaublich.

### Fazit

Zusammenfassend kann man wegen der geringen qualitativen Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit in  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  behaupten, dass der Wärmestrom hauptsächlich durch die Phononen getragen wird. Der ungewöhnliche Verlauf der Wärmeleitfähigkeit bei höheren Temperaturen ( $T > T_{\text{MI}} \simeq 132$  K) konnte nicht durch einen zusätzlichen elektronischen Beitrag zu  $\kappa$  erklärt werden. Die Tatsache, dass der Metall-Isolator-Übergang bei  $T_{\text{MI}} \simeq 132$  K von einer Ladungsordnung der Vanadium-Ionen begleitet wird, kräftigt jedoch die Vermutung, dass die Ladungsfluktuationen um den Phasenübergang eine Erklärung für den unkonventionellen Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  liefern könnten. Ähnlich wie bei  $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$  kann man die starke Streuung der Phononen an diesen Ladungsfluktuationen als plausibelste Ursache für die Existenz des Minimums in beiden Wärmeleitfähigkeitskurven von  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  betrachten. Ungeklärt bleibt weiterhin die starke Magnetfeldabhängigkeit von  $\kappa_b$  im Temperaturbereich des Maximums und die leichte Steigungsänderung der Wärmeleitfähigkeit bei  $T_N \simeq 22$  K.

## 5.5 Zusammenfassung

Es wurde die Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit an sechs unterschiedlichen Vanadaten, nämlich an  $\text{CaV}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgV}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CsV}_2\text{O}_5$ ,  $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ ,  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$  und  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  untersucht. Die Systeme  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  und  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  sind  $S = 1/2$ -Spinleiter-Systeme aus magnetischen  $\text{V}^{4+}$ -Ionen.  $\text{CsV}_2\text{O}_5$  besteht aus schwach wechselwirkenden  $\text{V}^{4+}$ -Dimeren und enthält zusätzlich auch unmagnetische  $\text{V}^{5+}$ -Ionen. In  $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$  findet ein Phasenübergang von einer HT-Phase mit  $1/4$ -gefüllten Spinleitern ( $\text{V}^{4.5+}$ ) nach einer ladungsgeordneten TT-Phase mit Zig-Zag-Spinketten ( $\text{V}^{4+}$ ) statt. Die magnetische Struktur von  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$  wird am besten durch doppel-lineare  $S = 1/2$ -Spinketten ( $\text{V}^{4+}$ ) beschrieben, die sich mit unmagnetischen Ketten aus  $\text{V}^{5+}$ -Ionen abwechseln. In  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  wurden drei unterschiedliche Phasenübergänge beobachtet, nämlich eine Ordnung der Na-Atome, ein Metall-Isolator-Übergang begleitet von einer Ladungsordnung der  $\text{V}^{4+}$ - und  $\text{V}^{5+}$ -Ionen und ein Übergang zur antiferromagnetischen Ordnung.

Für die Wärmeleitfähigkeitsmessungen an  $\text{CaV}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  und  $\text{CsV}_2\text{O}_5$  standen nur polykristalline Proben zur Verfügung. Für alle anderen Vanadate wurde  $\kappa$  an Einkristal-

len gemessen. Die Analyse der Messdaten ergab, dass bei allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Vanadate die Wärmeleitfähigkeit hauptsächlich phononischen Ursprungs ist. Es wurde kein zusätzlicher (magnetischer oder elektronischer) Beitrag zur phononischen Wärmeleitfähigkeit entdeckt. Die Analyse der Wärmeleitfähigkeitsdaten wurde vorwiegend mit Hilfe des Debye-Modells für die phononische Wärmeleitfähigkeit durchgeführt. Bei den polykristallinen Proben  $\text{CaV}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  und  $\text{CsV}_2\text{O}_5$  erzielten die Debye-Fits die beste Anpassung an den experimentellen Wärmeleitfähigkeitsdaten ohne die Berücksichtigung einer Spin-Gitter-Streuung, obwohl mindestens in  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  und  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  so eine Streuung der Phononen an den magnetischen Anregungen den unterschiedlichen Verlauf ihre Wärmeleitfähigkeitskurven, aufgrund der unterschiedlichen Spinlücken in den beiden Systemen erklären würde. Man muss hier noch erwähnen, dass die Interpretation einer größtenteils phononischen Wärmeleitfähigkeit bei den polykristallinen Proben  $\text{CaV}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  und  $\text{CsV}_2\text{O}_5$  aufgrund der Tatsache, dass es nicht möglich ist,  $\kappa$  entlang unterschiedlicher kristallographischer Achsen zu untersuchen und so sich eine mögliche Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit Zunutze zu machen, nur mit Vorsicht zu genießen ist. Bei den Einkristallen (Proben von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ ,  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$  und  $\beta$ - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ ) wurde jedoch zusätzlich zu  $\kappa$  entlang der magnetischen Richtung (Ausbreitungsrichtung der Spinketten oder/und Spinleitern) auch die Wärmeleitfähigkeit senkrecht dazu gemessen. Es war nur eine geringe qualitative Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit zu beobachten. Das ist das Hauptargument für eine größtenteils phononischen Wärmeleitfähigkeit in  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ ,  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$  und  $\beta$ - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ . Das Debye-Modell der phononischen Wärmeleitfähigkeit lieferte eine zusätzliche Bestätigung dieser Annahme nur für  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$ . Für  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  und  $\beta$ - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  war es dagegen nicht möglich, das Minimum von  $\kappa$  durch die Debye-Fits (auch bei Berücksichtigung einer starken Streuung der Phononen an den magnetischen Anregungen und an den Ladungsfluktuationen im Temperaturbereich des Minimums) anzupassen. Bei  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  ist das Versagen der Debye-Fits auf einen ungeeigneten Spin-Gitter-Streuterm zurückzuführen. Im Fall von  $\beta$ - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  konnte man sogar aufgrund der fehlenden magnetischen spezifischen Wärme desselben Systems gar keinen Spin-Gitter-Streuterm erstellen.

Eine Magnetfeldabhängigkeit wurde nur bei der Wärmeleitfähigkeit entlang der magnetischen Richtung in  $\beta$ - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  im Temperaturbereich des Maximums beobachtet. Ihre Ursache, sowie die einer leichten Steigungsänderung von  $\kappa$  bei der Temperatur des Phasenüberganges zur antiferromagnetischen Phase im selben System, bleibt noch ungeklärt.



# Kapitel 6

## LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

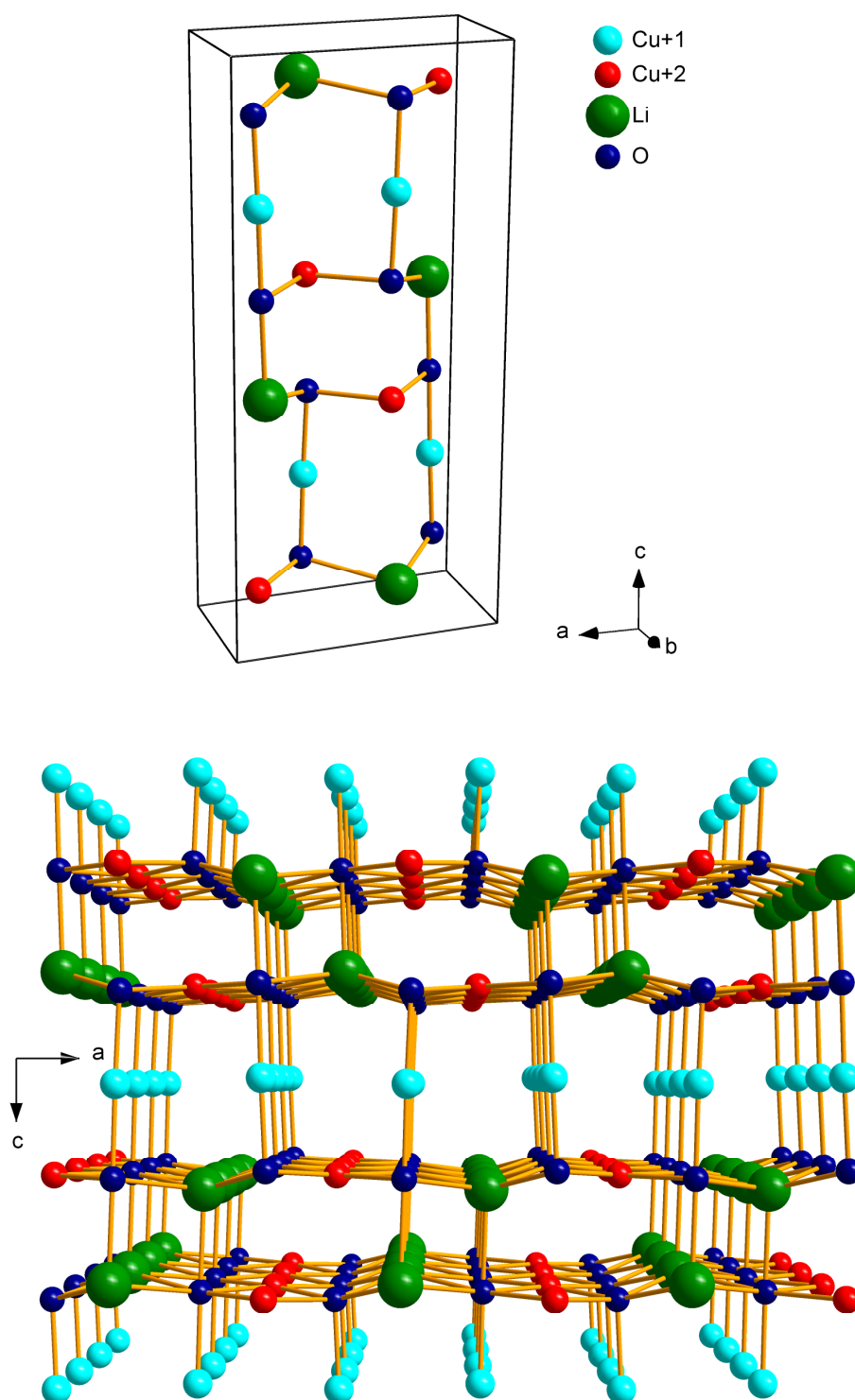
Kupfer-Oxide sind hervorragende Modell-Systeme für niedrigdimensionale  $S = 1/2$ -Quanten-Antiferromagnete. Insbesondere Kupfer-Oxide mit einem magnetischen Rückgrat, das aus Ketten von CuO<sub>4</sub>-Quadraten besteht, zeigen quasi eindimensionales Verhalten. Die Kupfer-Oxide mit Spinketten werden in zwei Kategorien klassifiziert. Die erste Kategorie umfasst Systeme, bei denen benachbarte CuO<sub>4</sub>-Quadrate durch ihre Ecken miteinander verbunden sind. Diese Verbindungen sind ausgezeichnete Realisierungen des eindimensionalen  $S = 1/2$ -Heisenberg-Hamiltonians [234–236]. Die Cu-O-Cu-Bindungen sind in diesen Systemen linear (180° Winkel) entlang der Spinketten und verursachen eine große antiferromagnetische Austauschkopplung zwischen nächsten Nachbarn. Typische Beispiele für diese Kategorie sind Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> und SrCuO<sub>2</sub>. Die Hochtemperatursupraleiter stellen die zweidimensionale Ausführung dieser Kategorie dar. Die zweite Kategorie der Kupfer-Oxide mit Spinketten besteht aus Verbindungen, in denen die CuO<sub>4</sub>-Quadrate über ihre Kanten miteinander verbunden sind. Der Winkel der Cu-O-Cu Bindungen ist hier fast 90°, so dass die Kopplung zwischen nächsten Nachbarn mehr als eine Größenordnung kleiner ist im Vergleich zur ersten Kategorie [237]. Aufgrund dieser ungewöhnlich kleinen nächsten Nachbarn-Kopplung haben langreichweitige frustrierte Austauschwechselwirkungen einen ausgeprägten Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften dieser Systeme. Ihr Grundzustand ist bei tiefen Temperaturen entweder ein dreidimensional geordneter Antiferromagnet [238–240] oder ein Spin-Peierls-Zustand [123], abhängig von der Stärke der Austauschwechselwirkungen zwischen benachbarten Spinketten oder der Spin-Phonon-Wechselwirkung. Im ersten Fall sind die magnetischen Momente fast immer kollinear. In klassischen Magneten führen solche konkurrierenden Wechselwirkungen häufig zu einem helikal-magnetischen Grundzustand mit inkommensurabler langreichweitiger Ordnung [241, 242]. In Quanten-Systemen dagegen kann eine starke Frustration durch die Erzeugung von Spinflüssigkeiten mit Spinlücken oder andere exotische Zustände mit lediglich lokalen Spinkorrelationen die langreichweitige Ordnung zerstören. Die Perioden und Symmetrien von solchen kurzreichweitigen Korrelationen sind meistens total verschieden zu denen, die man durch die klassische Betrachtung derselben Modelle erhält. Im einfachsten magnetisch-frustrierten Fall, nämlich dem einer Spinkette mit konkurrierenden antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn  $J_1$  und übernächsten Nachbarn  $J_2$ , ergibt das klassische Modell eine spiralförmige Spinstruktur mit einem inkommensurablen Ausbreitungsvektor  $q = \arccos(1/4\alpha)$  für  $\alpha = J_2/J_1 > 1/4$ . Das quantenmechanische  $S = 1/2$ -Modell liefert dagegen für  $\alpha_c \approx 0.24 < \alpha < 0.5$  eine Spinflüssigkeit mit einer Spinlücke [100, 243–247] und einer Korrelationsfunktion, die ein Maximum bei dem kommensurablen Wert  $q = \pi$  aufweist [248, 249]. Dreidimensionale Wechselwirkun-

gen tendieren dazu die Quanten-Spinfluktuationen zu unterdrücken und halbklassisches Verhalten wiederherzustellen. Die frustrierten quasi-eindimensionalen Systeme sind folglich erstklassige Kandidaten für die Beobachtung des einzigartigen Wettbewerbs zwischen klassischen inkommensurablen und quantenmechanischen kommensurablen Korrelationen. Das quasi-eindimensionale ladungsgeordnete System  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  [250–255], das  $S = 1/2$ -Spinketten mit einem Frustrationsparameter  $\alpha$  im Bereich  $\alpha_c < \alpha < 0.5$  enthält, stellt folglich möglicherweise ein ideales Modell für solche Untersuchungen dar.

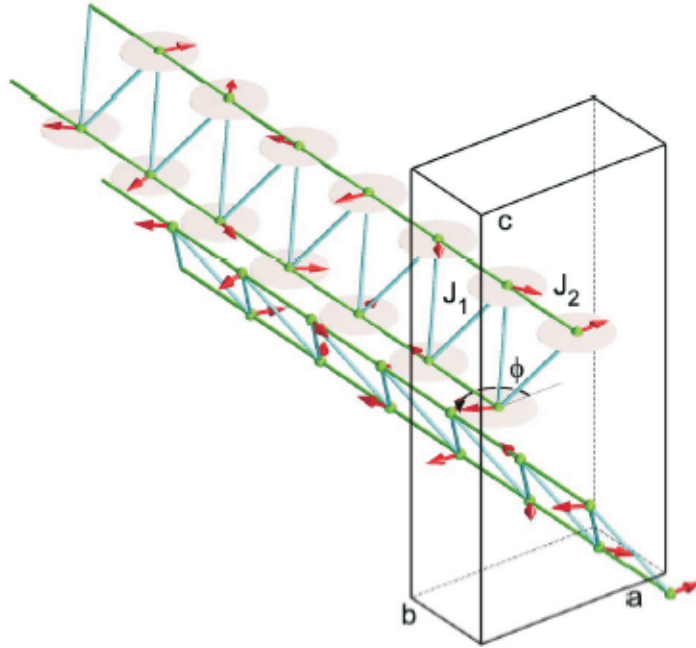
$\text{LiCu}_2\text{O}_2$  wurde Anfang der neunziger Jahre entdeckt [256,257]. In diesem System kommen die Kupfer-Ionen in gemischter Valenz vor. Magnetische  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen ( $3d^9$ ) und unmagnetische  $\text{Cu}^{1+}$ -Ionen ( $3d^{10}$ ) sind in einem Verhältnis von 1:1 in der Kristallstruktur enthalten. Die Kristallstruktur von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  ist orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pnma$  (62) und den Gitterkonstanten  $a = 5.73 \text{ \AA}$ ,  $b = 2.86 \text{ \AA}$  und  $c = 12.41 \text{ \AA}$  [258,259] (siehe Abbildung 6.1). Es existieren zwei lineare  $\text{Cu}^{2+}$ -Ketten, die eine leiterähnliche Zig-Zag-Struktur gestalten und sich entlang der kristallographischen  $b$ -Richtung ausbreiten (siehe auch Abbildung 6.3). Die zwei getrennten Ketten sind durch eine fast  $90^\circ$  Sauerstoff-Bindung entlang der  $c$ -Achse miteinander gekoppelt. Die Doppelketten aus  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen sind entlang der kristallographischen  $a$ -Richtung durch Doppelketten von Li-Ionen und entlang der kristallographischen  $c$ -Richtung durch Schichten von unmagnetischen  $\text{Cu}^{1+}$ -Ionen voneinander isoliert.

$\text{LiCu}_2\text{O}_2$  besitzt einen inkommensurablen helikal-magnetischen Grundzustand (siehe Abbildung 6.2). Das wurde durch Myonspinresonanzmessungen [255], elastische Neutronenstreuungsexperimente [260] und Kernspinresonanzmessungen [261] bestätigt. Der Phasenübergang findet bei  $T_C = 24 \text{ K}$  statt. Jede Doppelspinkette aus  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen trägt eine planare Helix aus Spins. Die elastische Neutronenstreuungsexperimente waren konsistent mit der Behauptung, dass die Spinrotationsebene die kristallographische  $ab$ -Ebene ist [260]. Die unabhängigen Kernspinresonanzmessungen haben aber gezeigt, dass eine Spinkomponente aus der  $ab$ -Ebene herausragt [261]. Diese Tatsache deutet an, dass die Spinrotationsebenen eher verkippt bezüglich der Hoch-Symmetrie Ebene sind. Sowohl Elektronen-spinresonanzmessungen und Untersuchungen der spezifischen Wärme [254] als auch  $^6,7\text{Li}$ -Kernspinresonanzmessungen [261] und Ramanstreuungsexperimente [262] haben einen zusätzlichen Phasenübergang in  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  bei  $T_N \simeq 9 \text{ K}$  zu einer Néel-geordneten Phase aufgedeckt. Die Ursache für diesen Phasenübergang liegt aber nicht an  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , sondern an magnetischen  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ -Verunreinigungen in den gemessenen Proben;  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  geht bei circa  $9 \text{ K}$  zu einer antiferromagnetischen Phase über [240,263]. Die Elektronenspinresonanzmessungen haben des Weiteren gezeigt, dass  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  im Temperaturbereich  $T > 23 \text{ K}$  einen Singulett-Grundzustand besitzt, der durch eine endlichen Spinlücke von  $\Delta \sim 72 \text{ K}$  vom ersten angeregten Triplett-Zustand getrennt wird [254].

Basierend auf ihren Messungen (elastische Neutronenstreuung, magnetische Suszeptibilität und spezifische Wärme) behaupteten Masuda et al., dass  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  eine schwach gekoppelte  $S = 1/2$ -Zig-Zag-Spinkette mit frustrierten antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn  $J_1$  und zwischen übernächsten Nachbarn  $J_2$  ist [260]. Aufgrund der geometrischen Frustration findet in diesem Modell ein ungewöhnlicher Konkurrenzkampf zwischen einem quanten-ungeordneten Grundzustand mit Spinlücke und kommensurablen Spinkorrelationen und einem halbklassischen helikal-magnetischen inkommensurablen Zustand statt. Eine mögliche Lösung für dieses Rätsel lieferte die chemische Unordnung des Systems, die wegen der ähnlichen ionischen Radien von  $\text{Li}^+$  und  $\text{Cu}^{2+}$  entsteht. Eine thermogravimetrische Analyse der Proben zeigte tatsächlich, dass etwa 16% der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in den Spinketten von unmagnetischen  $\text{Li}^+$ -Ionen ersetzt waren. Die Tatsache, dass in anderen



**Abbildung 6.1:** Elementarzelle (*oben*) und Kristallstruktur (*unten*) von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . Man erkennt die magnetischen  $\text{Cu}^{2+}$ -Doppel-Ketten, die sich entlang der kristallographischen  $b$ -Richtung ausbreiten. Die  $\text{Cu}^{2+}$ -Doppel-Ketten werden entlang der  $a$ -Achse durch Li-Ionen und entlang der  $c$ -Achse durch Schichten aus unmagnetischen  $\text{Cu}^{1+}$ -Ketten voneinander getrennt.

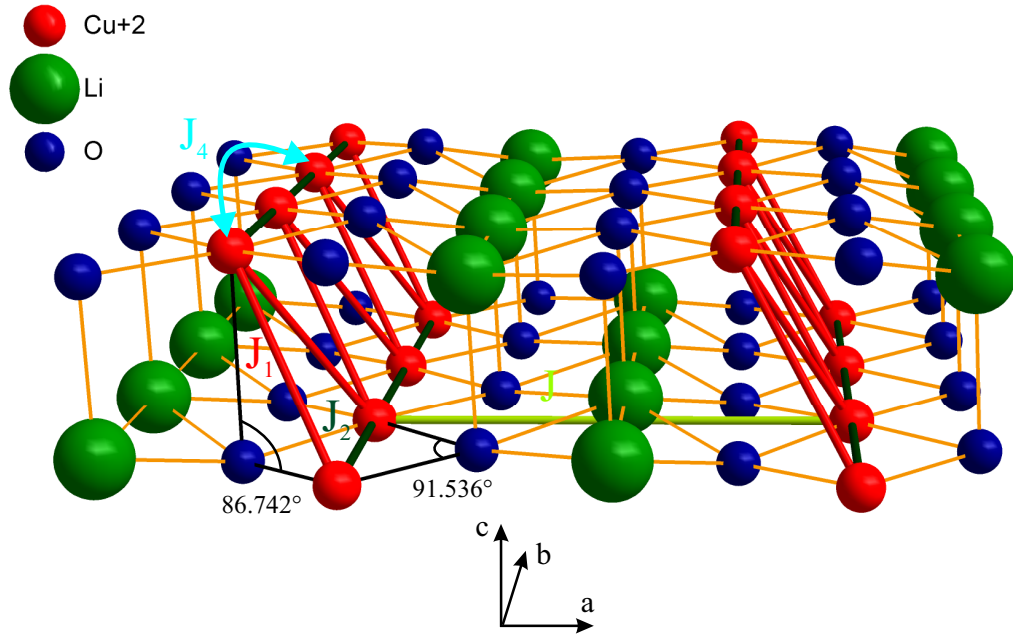


**Abbildung 6.2:** Kristallographische Elementarzelle von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . Man erkennt deutlich die magnetischen  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen (grüne Kugeln) und die planare helimagnetische Spinstruktur (rote Pfeile), die in [260] bestimmt wurde. Aus [260].

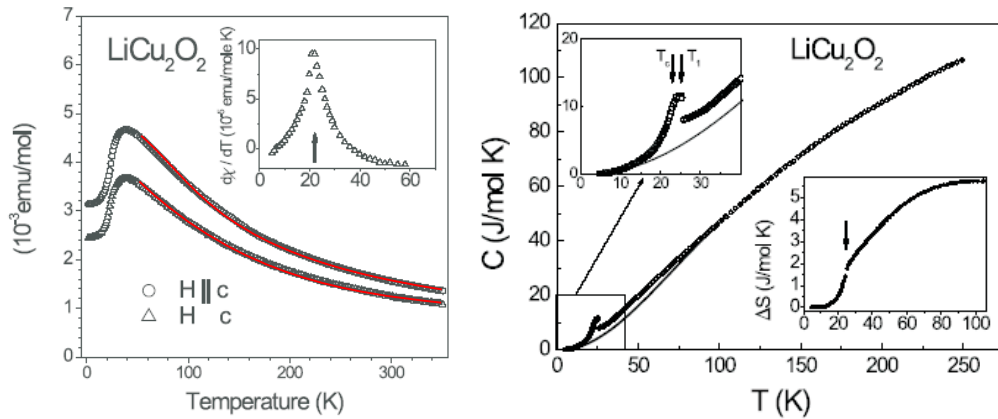
quasi-eindimensionalen Spinlücke-Systemen viel kleinere Konzentrationen von unmagnetischen Verunreinigungen eine magnetische langreichweitige Ordnung induzieren, führte die Autoren zu der Spekulation, dass die stark ungeordnete Gitterstruktur von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  eine signifikante Rolle bei der Entstehung der helikal-magnetischen Ordnung spielt.

Theoretische Berechnungen (LDA) [261,264] favorisieren jedoch ein völlig unterschiedliches Modell für die geometrische Frustration in  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . Diesen Berechnungen nach sind die Wechselwirkungen  $J_2$ , welche auf einen übernächsten Nachbarn wirken, eigentlich ferromagnetisch. Die geometrische Frustration in  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  wird dann durch die ungewöhnlich starke antiferromagnetische Austauschkonstante zwischen dem viertnächsten Nachbarn  $J_4$  hervorgerufen. Dadurch wird der helikal-magnetische Grundzustand bevorzugt (siehe Abbildung 6.3). Ein ähnliches Szenario wurde vor kurzem auch für die helimagnetische Verbindung  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  [265], die isostrukturell zu  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  ist, vorgeschlagen.

Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der spezifischen Wärme sind mit beiden Modellen verträglich [260,264] und können folglich leider keine der beiden begünstigen (siehe Abbildung 6.4). Um Klarheit zu schaffen, führten Masuda et al. vor kurzem inelastische Neutronenstreuungsexperimente an  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  durch [267]. Die relevanten Austauschkonstanten wurden dann aus den gemessenen Dispersionskurven der Magnonen mit Hilfe der halbklassischen Spinwellentheorie [268] gewonnen. Es wurden drei Sätze von Austauschkonstanten ( $J_1$ ,  $J_2$ ,  $J_4$  und  $J_\perp \doteq$  Austauschkonstante zwischen benachbarten Ketten entlang der  $a$ -Achse) dargestellt. Das Modell mit antiferromagnetischen  $J_1$ ,  $J_4$ ,  $J_\perp$  und ferromagnetischen  $J_2$  spiegelt laut Autoren am besten die magnetische Struktur von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  bei  $T < 24$  K wieder und steht bezüglich des Vorzeichens der Austauschkonstanten im Einklang mit den LDA-Berechnungen [261].



**Abbildung 6.3:** Die magnetische Struktur von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . Eingezeichnet sind die Austauschkonstanten zwischen nächsten Nachbarn ( $J_1$ ; rote Linien), übernächsten Nachbarn ( $J_2$ ; dunkelgrüne Linien), viertnächsten Nachbarn ( $J_4$ ; hellblaue Kurve) und zwischen benachbarten Ketten ( $J_\perp$ ; hellgrüne Linie). Der Winkel der Cu-O-Cu-Bindung beträgt sowohl bei  $J_1$  als auch bei  $J_2$  circa  $90^\circ$ .



**Abbildung 6.4:** *Links:* Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , gemessen in einem magnetischen Feld  $H = 100$  Oe (Symbole). Die roten durchgezogenen Kurven repräsentieren Fits für ein frustriertes  $S = 1/2$ -Spinketten-Modell [266]. Die numerische Ableitung von  $\chi$  (*Inset*) enthüllt den Phasenübergang bei  $T_C = 22$  K (Pfeil). *Rechts:* Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme in  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . Man erkennt den Phasenübergang bei  $T_C \approx 22$  K und einen möglichen Vorläufer bei  $T_1 \approx 24$  K. Durch Subtrahieren des phononischen Beitrages zur spezifischen Wärme (durchgezogene Linie) kann man die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Entropie extrahieren (*Inset* unten rechts). Beide Diagramme aus [260].

## 6.1 Wärmeleitfähigkeitsmessungen an $\text{LiCu}_2\text{O}_2$

Es wurde die Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit entlang der kristallographischen  $ab$ -Ebene und der kristallographischen  $c$ -Achse an Einkristallen von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  gemessen. Die Einkristalle wurden von der Arbeitsgruppe von Professor Alexander N. Vasil'ev aus dem Institut für Tieftemperaturphysik der Universität von Moskau (Russland) hergestellt. Die Einkristalle waren in der  $ab$ -Ebene verzwillingt, so dass es nicht möglich war die Wärmeleitfähigkeit entlang der kristallographischen  $a$ - und  $b$ -Achse separat zu messen. Für die  $\kappa$ -Messungen in der  $ab$ -Ebene wurde eine Probe mit Abmessungen  $(ab \times ab \times c) = (1.44 \times 1.16 \times 1.54) \text{ mm}^3$  verwendet. Der Wärmestrom floss entlang der Kante, die 1.44 mm lang ist. Der Einkristall, der für die Wärmeleitfähigkeitsmessungen entlang der  $c$ -Achse (senkrecht zur Kettenrichtung) verwendet wurde, hat folgende Abmessungen  $(c \times ab \times ab) = (1.17 \times 1.15 \times 1.49) \text{ mm}^3$ .

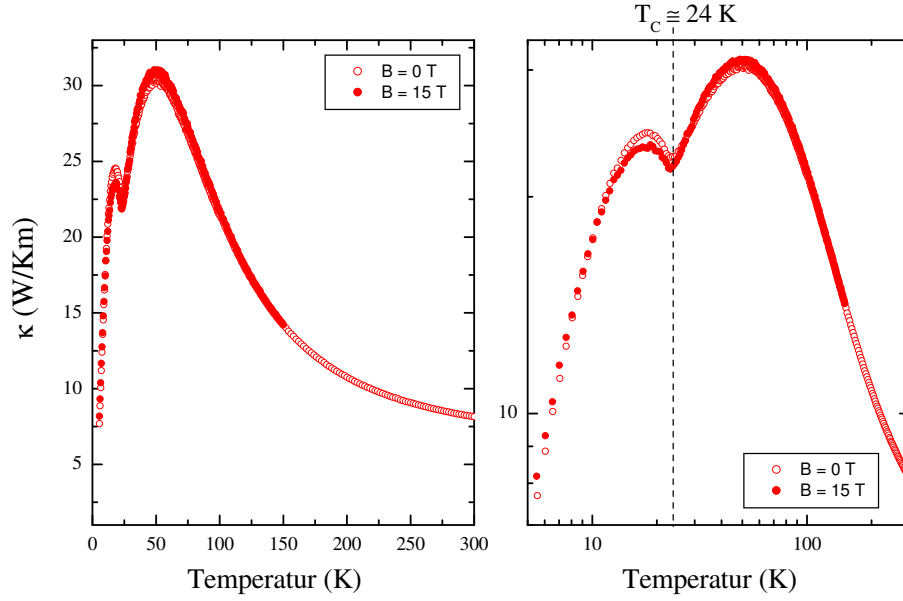
Der Strahlungsbeitrag bezüglich des Probenheizers und der Probe zur gemessenen Wärmeleitfähigkeit wurde via Gleichung 4.6 berechnet und von den gemessenen Daten abgezogen. Aufgrund der geeigneten Probenabmessungen ist der Strahlungsbeitrag bezüglich des Probenheizers und der Probe für beide gemessenen Wärmeleitfähigkeiten vernachlässigbar klein (er bewirkt eine Zunahme der „wahren“ Wärmeleitfähigkeit der Probe um ca. 0.5 % bei ca. 300 K).

In der Abbildung 6.5 ist die Wärmeleitfähigkeit von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  in der  $ab$ -Ebene gegen die Temperatur, sowohl im Nullfeld als auch in einem externen Magnetfeld von 15 T, aufgetragen. Man erkennt eine ausgeprägte Doppel-Maximum Struktur mit dem dazwischen liegenden Minimum bei der Temperatur des Phasenüberganges zur helikal-magnetischen Ordnung in  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  ( $T_C \simeq 24 \text{ K}$ ). Das erste Maximum von  $\kappa$  erscheint bei ca. 18 K und ist um ungefähr 22% kleiner als das zweite Maximum, das bei ca. 50 K sichtbar wird. Das externe Magnetfeld von 15 T bewirkt eine Unterdrückung der Wärmeleitfähigkeit von ca. 4% in der Temperaturumgebung des ersten Maximums. Bei ca. 29 K kreuzt die Magnetfeldkurve die Nullfeldkurve von  $\kappa$  und durchläuft dann das zweite Maximum, allerdings um 2% höher als die Nullfeldkurve. Die Tatsache, dass sich beide Werte (4% Unterdrückung und 2% Erhöhung) innerhalb der Toleranz der Thermoelementeichung (ca. 10 %) befinden, lässt die Magnetfeldabhängigkeit von  $\kappa$  in der  $ab$ -Ebene als vernachlässigbar klein erscheinen.

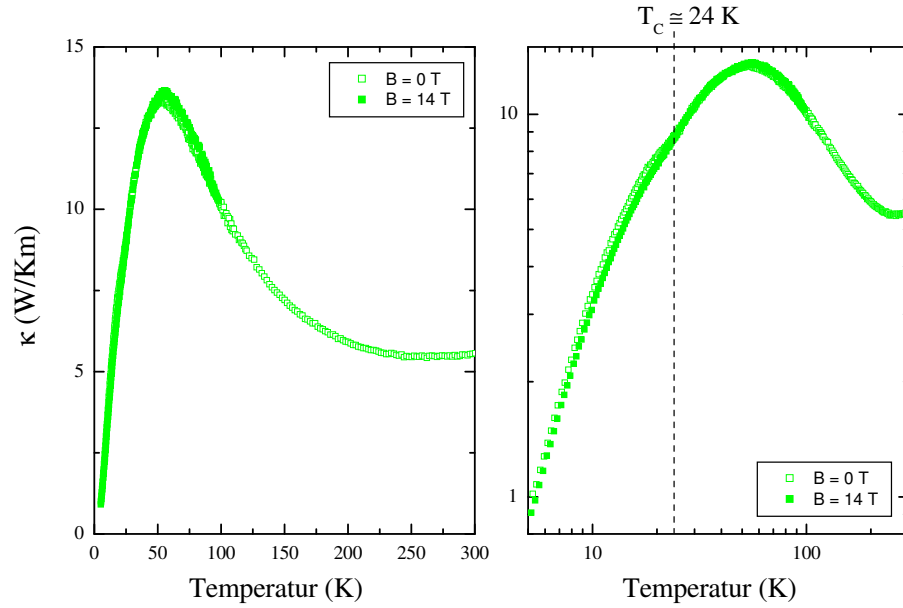
Die Wärmeleitfähigkeit von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  entlang der  $c$ -Richtung (senkrecht zu den Ketten) als Funktion der Temperatur, sowohl im Nullfeld als auch in einem externen Magnetfeld von 14 T, ist in der Abbildung 6.6 zu sehen. Im Tieftemperaturbereich durchläuft  $\kappa$  ab ca. 24 K ( $T_C$ ) eine Schulter. Bei ca. 54 K erscheint dann ein Maximum und bei ca. 250 K tritt ein schwaches Minimum auf. Die Magnetfeldkurve der Wärmeleitfähigkeit liegt leicht unterhalb bzw. oberhalb der Nullfeldkurve im Temperaturbereich der Schulter bzw. des Maximums. Die Unterdrückung von  $\kappa$  durch das externe Magnetfeld beträgt bei der tiefsten gemessenen Temperatur von ca. 5 K ungefähr 11% und liegt somit nur leicht außerhalb der Toleranz der Thermoelementeichung.

Um einen besseren Vergleich zu ermöglichen, sind die Nullfeldkurven der beiden gemessenen Wärmeleitfähigkeiten  $\kappa_{ab}$  und  $\kappa_c$  in der Abbildung 6.7 zusammen aufgetragen. Beide Kurven zeigen ein Hochtemperaturmaximum bei ca. 50 K. Im Tieftemperaturbereich ( $T < 24 \text{ K}$ ) zeigt  $\kappa_{ab}$  noch ein Maximum, im Gegensatz zu  $\kappa_c$ , das nur eine Schulter aufweist. Ein Minimum bei höheren Temperaturen ist nur in  $\kappa_c$  bei ca. 250 K zu finden. Im gemessenen Temperaturbereich (5 K - 300 K) ist  $\kappa_c$  stets kleiner als  $\kappa_{ab}$ .

Aufgrund der geringen qualitativen Anisotropie der beiden gemessenen Wärmeleitfähigkei-

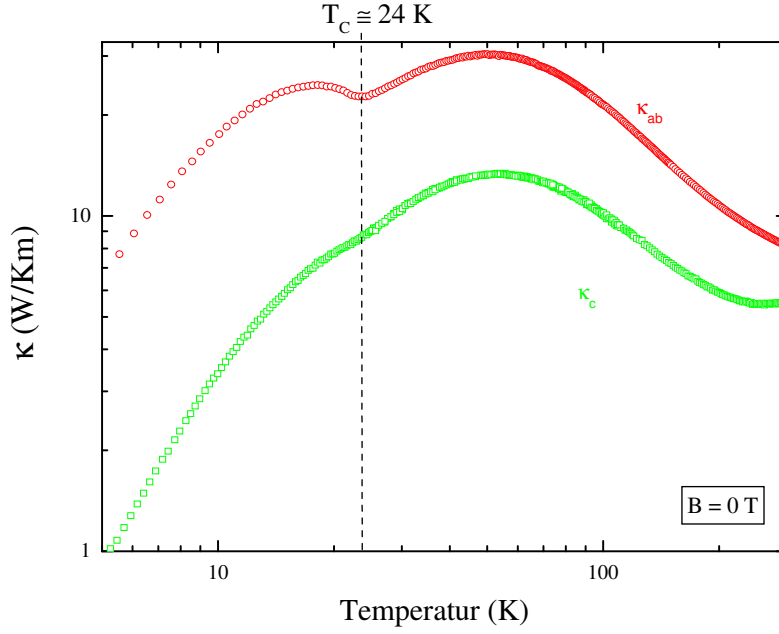


**Abbildung 6.5:** Wärmeleitfähigkeit von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  in der  $ab$ -Ebene als Funktion der Temperatur im Nullfeld und im Magnetfeld von 15 T. Im *linken* Diagramm sind die entsprechenden Größen linear und im *rechten* logarithmisch aufgetragen.



**Abbildung 6.6:** Wärmeleitfähigkeit von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  entlang der  $c$ -Achse (senkrecht zur Kettenrichtung) als Funktion der Temperatur im Nullfeld und im Magnetfeld von 14 T. Im *linken* Diagramm sind die entsprechenden Größen linear und im *rechten* logarithmisch aufgetragen.

ten ( $\kappa_{ab}$  und  $\kappa_c$ ) von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  wird angenommen, dass der Wärmestrom hier hauptsächlich durch die Phononen getragen wird. Die Analyse der Wärmeleitfähigkeitsdaten von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  wird folglich durch das Debye-Modell für die phononische Wärmeleitfähigkeit [1,49–52], das schon im Abschnitt 2.3.1 vorgestellt wurde, durchgeführt. Dabei wurden die Gleichungen



**Abbildung 6.7:** Wärmeleitfähigkeit von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  in der  $ab$ -Ebene ( $\kappa_{ab}$ ; rote Kreise) und senkrecht dazu ( $\kappa_c$ ; grüne Quadrate). Der Phasenübergang zur helikalen magnetischen Ordnung in  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  bei  $T_C \simeq 24$  K macht sich sowohl in  $\kappa_{ab}$  in Form eines Minimums als auch in  $\kappa_c$  in Form einer Steigungsänderung bemerkbar.

2.27, 2.28, 2.29 und 2.30 benutzt.

Die ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit von  $\kappa$  (Minimum oder Steigungsänderung) bei der Übergangstemperatur ( $T_C \simeq 24$  K) wird der Spin-Phonon-Streuung zugeschrieben. Der Term  $\tau_{\text{sl}}^{-1} = F\omega^4 T^2 C_s$  beschreibt die Streuung der Phononen an magnetischen Anregungen [55, 56, 179]. Die gesamte spezifische Wärme  $C$  von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  wurde, wie schon erwähnt, von Masuda et al. gemessen [260]. Zusätzlich wurde der phononische Beitrag zur spezifischen Wärme  $C_{\text{ph}}$  berechnet (siehe Abbildung 6.4 *rechts*). Der Beitrag der magnetischen Anregungen zur spezifischen Wärme  $C_s = C - C_{\text{ph}}$  ist in der Abbildung 6.8 für  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  zu sehen. Um den Ursprung des Minimums (bzw. der Steigungsänderung) der Wärmeleitfähigkeit bei  $T_C \simeq 24$  K besser lokalisieren zu können, wurde  $C_s$  als die Summe von zwei unabhängigen Beiträgen dargestellt (siehe Abbildung 6.8). Der erste  $C_{\text{Peak}}$  repräsentiert das ausgeprägte Maximum der magnetischen spezifischen Wärme bei der Temperatur des Phasenüberganges ( $T_C \simeq 24$  K) zur helikal-magnetischen Ordnung. Der zweite stellt einfach die Differenz  $C_{\text{Backgr}} = C_s - C_{\text{Peak}}$  dar. Die Streurrate für die Spin-Gitter-Streuung nimmt dann folgende Gestalt an

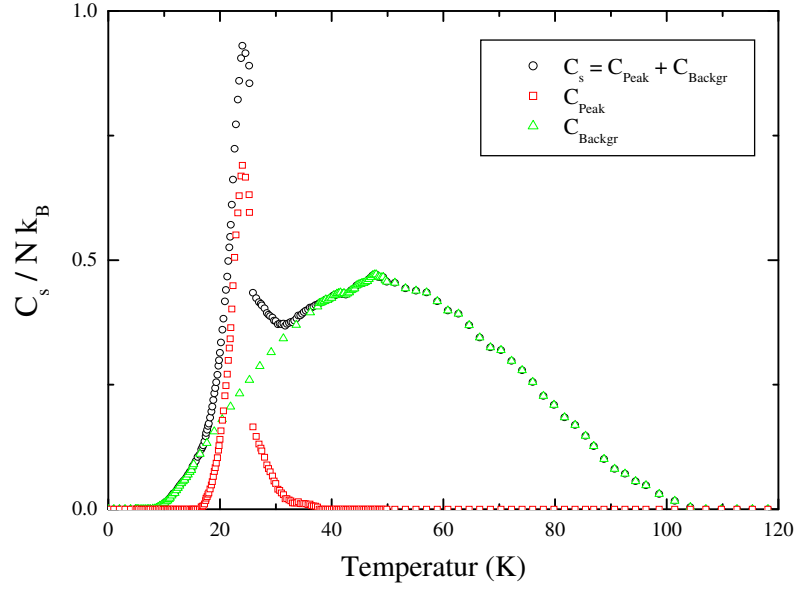
$$\tau_{\text{sl}}^{-1} = \tau_{\text{Peak}}^{-1} + \tau_{\text{Backgr}}^{-1} = F_{\text{Peak}}\omega^4 T^2 C_{\text{Peak}} + F_{\text{Backgr}}\omega^4 T^2 C_{\text{Backgr}}. \quad (6.1)$$

Im Folgenden werden die Debye-Fits der Wärmeleitfähigkeit in der  $ab$ -Ebene ( $\kappa_{ab}$ ) und entlang der  $c$ -Richtung ( $\kappa_c$ ) von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  präsentiert und diskutiert. Die Gleichung 2.29, die die gesamte Streurrate der Phononen darstellt, lautet für  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$

$$\tau_{\Sigma}^{-1} = \tau_{\text{bd}}^{-1} + \tau_{\text{ptd}}^{-1} + \tau_{\text{ld}}^{-1} + \tau_{\text{um}}^{-1} + \tau_{\text{Peak}}^{-1} + \tau_{\text{Backgr}}^{-1}. \quad (6.2)$$

Die festen Parameter, die in den Gleichungen 2.27, 2.28, 6.2 und 2.30 eingesetzt wurden,





**Abbildung 6.8:** Spezifische Wärme der magnetischen Anregungen  $C_s/Nk_B$  (schwarze Kreise) in Abhängigkeit von der Temperatur.  $C_s$  setzt sich aus  $C_{\text{Peak}}$  (rote Quadrate) und  $C_{\text{Backgr}}$  (grüne Dreiecke) zusammen. Durch die Division durch  $Nk_B$  ( $N$  ist die Anzahl der Spins) wird die spezifische Wärme einheitslos.

**Tabelle 6.1:** Feste Parameter für die Debye-Fits der Wärmeleitfähigkeit von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ .

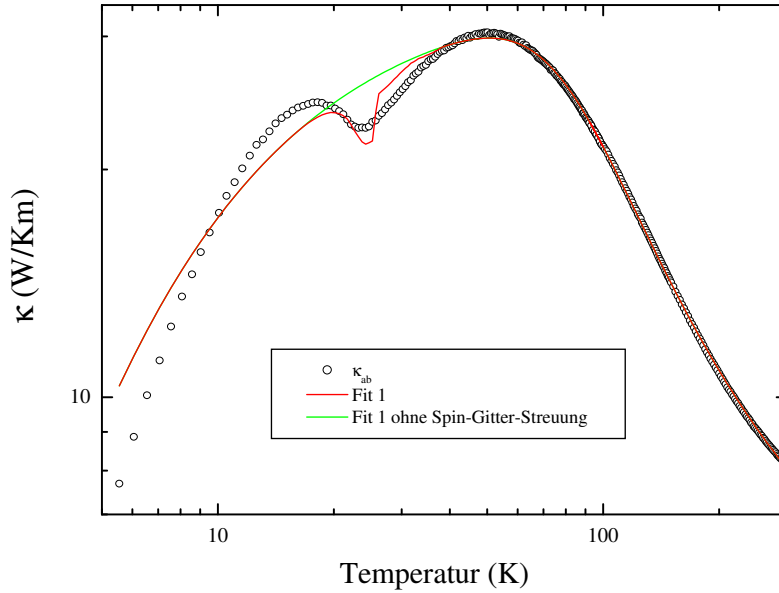
Parameter	$ab$ -Ebene	$c$ -Achse
$\Theta_D$ (K)	400	400
$\frac{N}{V}$ ( $10^{28} \text{ m}^{-3}$ )	9.8	9.8
$v_{\text{ph}}$ ( $\text{m s}^{-1}$ )	2916	2916
$L$ ( $10^{-3} \text{ m}$ )	1.496	1.466

sind in der Tabelle 6.1 aufgelistet. Aufgrund der Tatsache, dass momentan kein unmagnetisches System existiert, das isostrukturell zu  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  ist, wurde für die Debye-Temperatur  $\Theta_D = 400 \text{ K}$  eingesetzt. Dieser Wert ist vergleichbar mit der Debye-Temperatur vieler anderer Kuprate [254]. Für die charakteristische Probenlänge  $L$  wurde jeweils die Länge der Probenkante, entlang der der Wärmestrom floss, eingesetzt.

Es wurden zwei unterschiedliche Fits der Wärmeleitfähigkeitsdaten von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  in der  $ab$ -Ebene ( $\kappa_{\text{ab}}$ ) durchgeführt. Der erste Fit (Fit 1) ist in der Abbildung 6.9 zusammen mit  $\kappa_{\text{ab}}$  aufgetragen. Die zugehörigen Parameter für die diversen Streuraten der Phononen sind in der Tabelle 6.2 aufgelistet. Beim Fit 1 wurden alle Messdaten von  $\kappa_{\text{ab}}$  berücksichtigt. Wie man in der Abbildung 6.9 sehen kann, zeigt Fit 1 (rote Kurve) nur eine befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten im Tieftemperaturbereich ( $T < 40 \text{ K}$ ). Das Minimum von  $\kappa_{\text{ab}}$  bei ca.  $T_C \simeq 24 \text{ K}$  wird jedoch einigermaßen gut beschrieben durch den Einsatz von  $\tau_{\text{Peak}}^{-1}$  in der gesamten Streuraten der Phononen. Die Übereinstimmung des Fits 1 mit den gemessenen Wärmeleitfähigkeitsdaten wird viel besser bei höheren Temperaturen ( $T > 40 \text{ K}$ ). Die grüne Kurve in der Abbildung 6.9 stammt aus dem Fit 1 bei

**Tabelle 6.2:** Parameter für die Debye-Fits von  $\kappa_{ab}$  für  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . Die unterstrichenen Parameterwerte sind festgelegt und wurden durch den jeweiligen Fit nicht angepasst. Die minimale mittlere phononische freie Weglänge  $\ell_{\min}$  ist bei beiden Fits ungefähr genauso groß wie die Gitterkonstante  $c$  von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ .

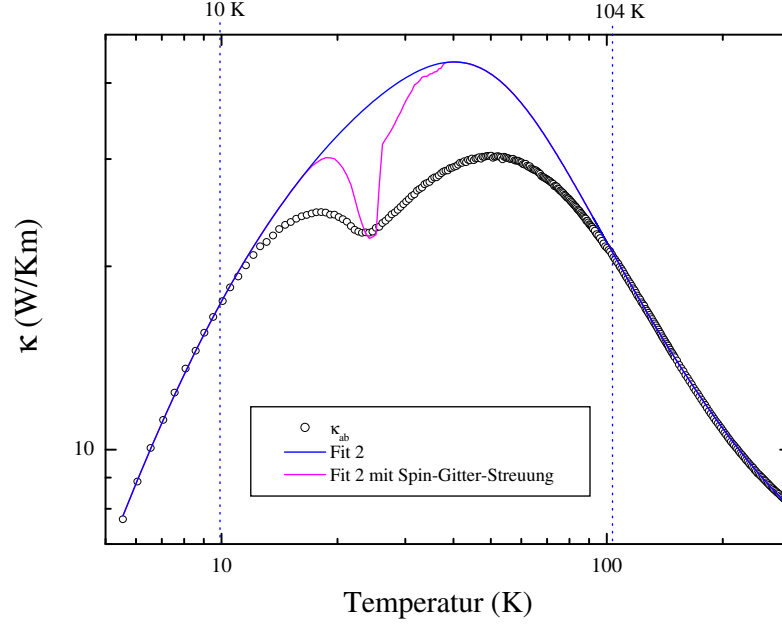
Parameter	Fit 1	Fit 2
$D$ ( $10^{-5}$ )	4.3	9.4
$P$ ( $10^{-43} \text{ s}^3$ )	35.4	9.2
$B$ ( $10^{-18} \text{ s K}^{-1}$ )	7.0	8.4
$b$	1.5	2.3
$F_{\text{Peak}}$ ( $10^{-45} \text{ s}^3 \text{ K}^{-2}$ )	3.4	<u>0</u>
$\ell_{\min}$ (Å)	11.7	13.2



**Abbildung 6.9:** Gemessene Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_{ab}$  von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  (schwarze Kreise) und Fit 1 (rote Kurve). Durch die Deaktivierung der Spin-Gitter-Streuung ( $F_{\text{Peak}} = 0$ ) im Fit 1 erhält man die grüne Kurve. Fit 1 spiegelt die experimentellen Wärmeleitfähigkeitsdaten in der  $ab$ -Ebene von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  nur bedingt wider.

Ausschaltung der Spin-Gitter-Streuung ( $F_{\text{Peak}} = 0$ ). Dadurch kann man ihren Einfluss auf den Verlauf von  $\kappa_{ab}$  untersuchen. Die grüne Kurve in der Abbildung 6.9 stellt erwartungsgemäß eine typisch phononische Wärmeleitfähigkeit mit nur einem Maximum bei ca. 50 K dar.

Aufgrund der nur befriedigenden Deckungsgleichheit von Fit 1 im Tieftemperaturbereich mit den experimentellen Wärmeleitfähigkeitsdaten in der  $ab$ -Ebene von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  wurde mittels eines weiteren Fits (Fit 2) auf umgekehrte Weise versucht eine bessere Übereinstimmung zwischen Fit und Experiment zu erzielen. In der Abbildung 6.10 ist Fit 2 (blaue Kurve) zusammen mit den experimentellen Daten für  $\kappa_{ab}$  von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  aufgetragen. Die zugehörigen Parameter für Fit 2 sind aus der Tabelle 6.2 zu entnehmen. Diesmal wurde der Debye-Fit ohne Berücksichtigung der Spin-Gitter-Streuung ( $F_{\text{Peak}} = 0$ )



**Abbildung 6.10:** Gemessene Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_{ab}$  von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  (schwarze Kreise) und Fit 2 (blaue Kurve). Durch die Aktivierung der Spin-Gitter-Streuung ( $F_{\text{Peak}} = 4.0 \times 10^{-45} \text{ s}^3 \text{ K}^{-2}$ ) im Fit 2 erhält man die magenta Kurve. Eine optimale Anpassung der beiden Maxima von  $\kappa_{ab}$  ist durch die magenta Kurve nicht möglich.

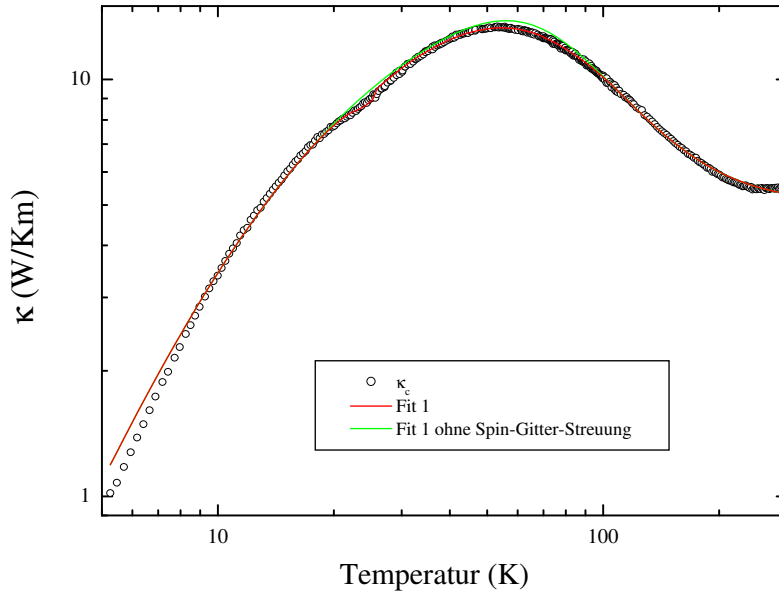
durchgeführt. Die Anpassung durch Fit 2 erfolgte allerdings nur an ausgewählten Wärmeleitfähigkeitsdaten von  $\kappa_{ab}$ , nämlich bis ca. 10 K im Tieftemperaturbereich und ab ca. 104 K im Hochtemperaturbereich. Dadurch wurde eine optimale Anpassung an die experimentellen Wärmeleitfähigkeitsdaten im Tief- und Hochtemperaturbereich erreicht. Um das Minimum von  $\kappa_{ab}$  anzupassen, wurde anschließend zusätzlich die Spin-Gitter-Streuung aktiviert, wobei alle anderen Fitparameter gleich gehalten wurden. Durch das Einsetzen von  $F_{\text{Peak}} = 4.0 \times 10^{-45} \text{ s}^3 \text{ K}^{-2}$  im Fit 2 erhält man die magenta Kurve. Wie man in der Abbildung 6.10 sehen kann, ist es leider misslungen die zwei Maxima von  $\kappa_{ab}$  optimal durch die magenta Kurve anzupassen. Der Grund dafür ist die Tatsache, dass die Spin-Gitter-Streuung durch die Verwendung von  $\tau_{\text{Peak}}^{-1}$  in der gesamten Streurate der Phononen ein sehr scharfes Minimum im Fit 2 verursacht. Das weitere Einsetzen von stärkerer Spin-Gitter-Streuung im Fit 2 hat keine besseren Ergebnisse geliefert.

Es muss hier auch erwähnt werden, dass Debye-Fits an  $\kappa_{ab}$  durchgeführt wurden, bei denen die gesamte spezifische Wärme der magnetischen Anregungen von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$   $C_s$  in der Spin-Gitter-Streurate  $\tau_{\text{sl}}^{-1} = F\omega^4 T^2 C_s$  berücksichtigt wurde. Diese Debye-Fits konnten leider an das Minimum von  $\kappa_{ab}$  nicht angepasst werden.

Die Wärmeleitfähigkeitsdaten entlang der kristallographischen  $c$ -Richtung von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  wurden auch mit Hilfe von zwei Debye-Fits angepasst. Die zugehörigen Parameter für die diversen Streuraten der Phononen sind in der Tabelle 6.3 aufgelistet. Die Vorgehensweise ist dieselbe wie bei den Debye-Fits für  $\kappa_{ab}$  von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . Wie man in der Abbildung 6.11 sehen kann, liefert Fit 1 (rote Kurve) eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Messdaten von  $\kappa_c$ , und zwar fast im gesamten Temperaturbereich. Fit 1 zeigt nur kleine Abweichungen bei  $T < 9 \text{ K}$ . Um den Einfluss der Spin-Gitter-Streuung auf die Wärmeleitfähigkeit entlang der  $c$ -Richtung zu untersuchen, wurde auch hier  $\tau_{\text{sl}}^{-1}$  abgeschaltet durch

**Tabelle 6.3:** Parameter für die Debye-Fits von  $\kappa_c$  für  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . Die unterstrichenen Parameterwerte sind festgelegt und wurden durch den jeweiligen Fit nicht angepasst. Die minimale mittlere phononische freie Weglänge  $\ell_{\min}$  ist ungefähr genauso groß wie die Gitterkonstante  $c$  von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ .

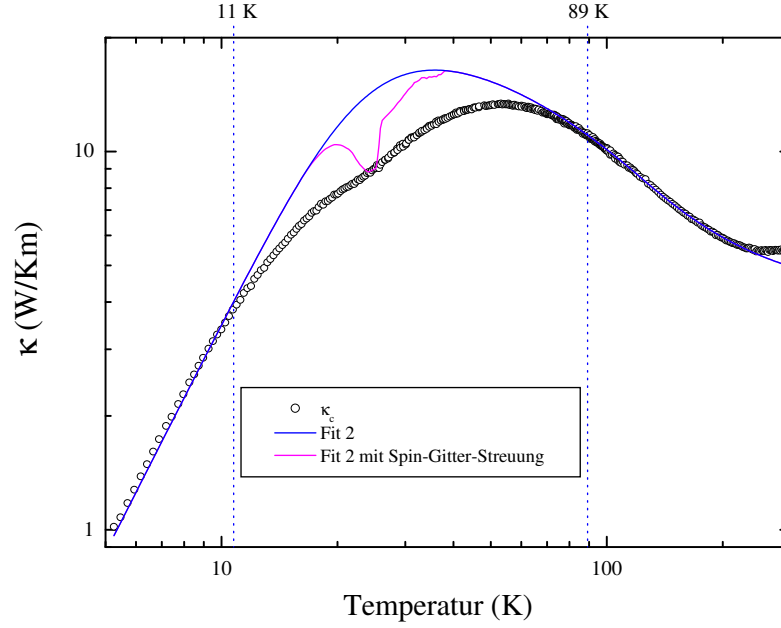
Parameter	Fit 1	Fit 2
$D$ ( $10^{-4}$ )	6.4	8.5
$P$ ( $10^{-42} \text{ s}^3$ )	1.9	0
$B$ ( $10^{-17} \text{ s K}^{-1}$ )	3.4	1.3
$b$	1.6	7.6
$F_{\text{Peak}}$ ( $10^{-47} \text{ s}^3 \text{ K}^{-2}$ )	9.5	<u>0</u>
$F_{\text{Backgr}}$ ( $10^{-47} \text{ s}^3 \text{ K}^{-2}$ )	1.4	<u>0</u>
$\ell_{\min}$ ( $\text{\AA}$ )	12.8	10.1



**Abbildung 6.11:** Gemessene Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_c$  von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  (schwarze Kreise) und Fit 1 (rote Kurve). Durch die Deaktivierung der Spin-Gitter-Streuung ( $F_{\text{Peak}} = F_{\text{Backgr}} = 0$ ) im Fit 1 erhält man die grüne Kurve. Fit 1 passt sehr gut, fast im gesamten Temperaturbereich, zu den experimentellen Wärmeleitfähigkeitsdaten entlang der  $c$ -Richtung von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ .

$F_{\text{Peak}} = F_{\text{Backgr}} = 0$ . Das Ergebnis ist dann die grüne Kurve in der Abbildung 6.11. Man erhält, wie erwartet, eine phononische Wärmeleitfähigkeit ohne Steigungsänderung bei ca.  $T_C \simeq 24 \text{ K}$  und mit einem leicht zu höheren Temperaturen verschobenen Maximum.

Wie schon erwähnt, weicht Fit 1 ab ca. 9 K leicht von den experimentellen Daten von  $\kappa_c$  ab. Aufgrund dieser Abweichung wurde, ähnlich wie für  $\kappa_{\text{ab}}$ , ein weiterer Fit (Fit 2) durchgeführt. Fit 2 wurde allerdings an selektierten Daten von  $\kappa_c$  (bis ca. 11 K und ab ca. 89 K) und ohne Spin-Gitter-Streuung umgesetzt. Die Anpassung an die Tieftemperaturdaten von  $\kappa_c$  wurde dadurch etwas besser (siehe Abbildung 6.12). Das Einschalten der Spin-Gitter-Streuung durch  $F_{\text{Peak}} = 2.0 \times 10^{-45} \text{ s}^3 \text{ K}^{-2}$  liefert jedoch bei weitem keine sehr gute Anpassung im übrigen Temperaturbereich. Fit 2 mit Spin-Gitter-Streuung ist in der



**Abbildung 6.12:** Gemessene Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_c$  von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  (schwarze Kreise) und Fit 2 (blaue Kurve). Durch die Aktivierung der Spin-Gitter-Streuung ( $F_{\text{Peak}} = 2.0 \times 10^{-45} \text{ s}^3 \text{ K}^{-2}$ ) im Fit 2 erhält man die magenta Kurve. Eine optimale Anpassung der Tieftemperaturschulter und des Hochtemperaturmaximums von  $\kappa_c$  ist durch die magenta Kurve nicht möglich.

Abbildung 6.12 als magenta Kurve zu sehen.

Es muss hier auch erwähnt werden, dass Debye-Fits an  $\kappa_c$  durchgeführt wurden, bei denen die gesamte spezifische Wärme der magnetischen Anregungen von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$   $C_s$  in der Spin-Gitter-Streureate  $\tau_{\text{sl}}^{-1} = F\omega^4 T^2 C_s$  berücksichtigt wurde. Diese Debye-Fits konnten leider an die Steigungsänderung von  $\kappa_c$  nicht angepasst werden.

### Fazit

Zusammengefasst kann man aus den Wärmeleitfähigkeitsmessungen in der  $ab$ -Ebene und entlang der kristallographischen  $c$ -Richtung von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  ( $\kappa_{ab}$  und  $\kappa_c$ ) und aus den zugehörigen Debye-Fits auf eine im Wesentlichen phononische Wärmeleitfähigkeit in diesem System schließen. Die Existenz des Minimus (bzw. der Steigungsänderung) der Wärmeleitfähigkeit bei der Temperatur des Phasenüberganges zur helikal-magnetischen Ordnung ( $T_C \simeq 24 \text{ K}$ ) wird der Spin-Gitter-Streuung zugesprochen. Die Tatsache, dass die beiden Wärmeleitfähigkeitskurven unterhalb des Phasenüberganges eine stärkere Anisotropie als oberhalb von  $T_C$  aufweisen, wird durch die unterschiedlich starke Streuung der Phononen an Gitterstörstellen verursacht. Ein Vergleich der Fitparameter von Fit 1 für beide Messrichtungen (Tabelle 6.2 und Tabelle 6.3) liefert tatsächlich den Beweis dafür. Der Fitparameter  $D$ , der die Streuung der Phononen an linienartigen Defekten repräsentiert, ist bei dem Debye-Fit für  $\kappa_c$  um mehr als eine Größenordnung grösser als bei dem Debye-Fit für  $\kappa_{ab}$ . Die Phononen werden also an linienartigen Defekten stärker entlang der  $c$ -Richtung als in der  $ab$ -Ebene von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  gestreut. Die Tatsache, dass die linienartigen Defekte ein stärkeres Streuzentrum für die Phononen entlang der  $c$ -Richtung darstellen, hat möglicherweise mit der schichtartigen Kristallstruktur von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  zu tun (siehe Abbildung

6.1). Die Einwirkung der Streuung der Phononen an linienartigen Defekten sieht man im Experiment an dem stark unterdrückten Tieftemperaturmaximum von  $\kappa_c$ .

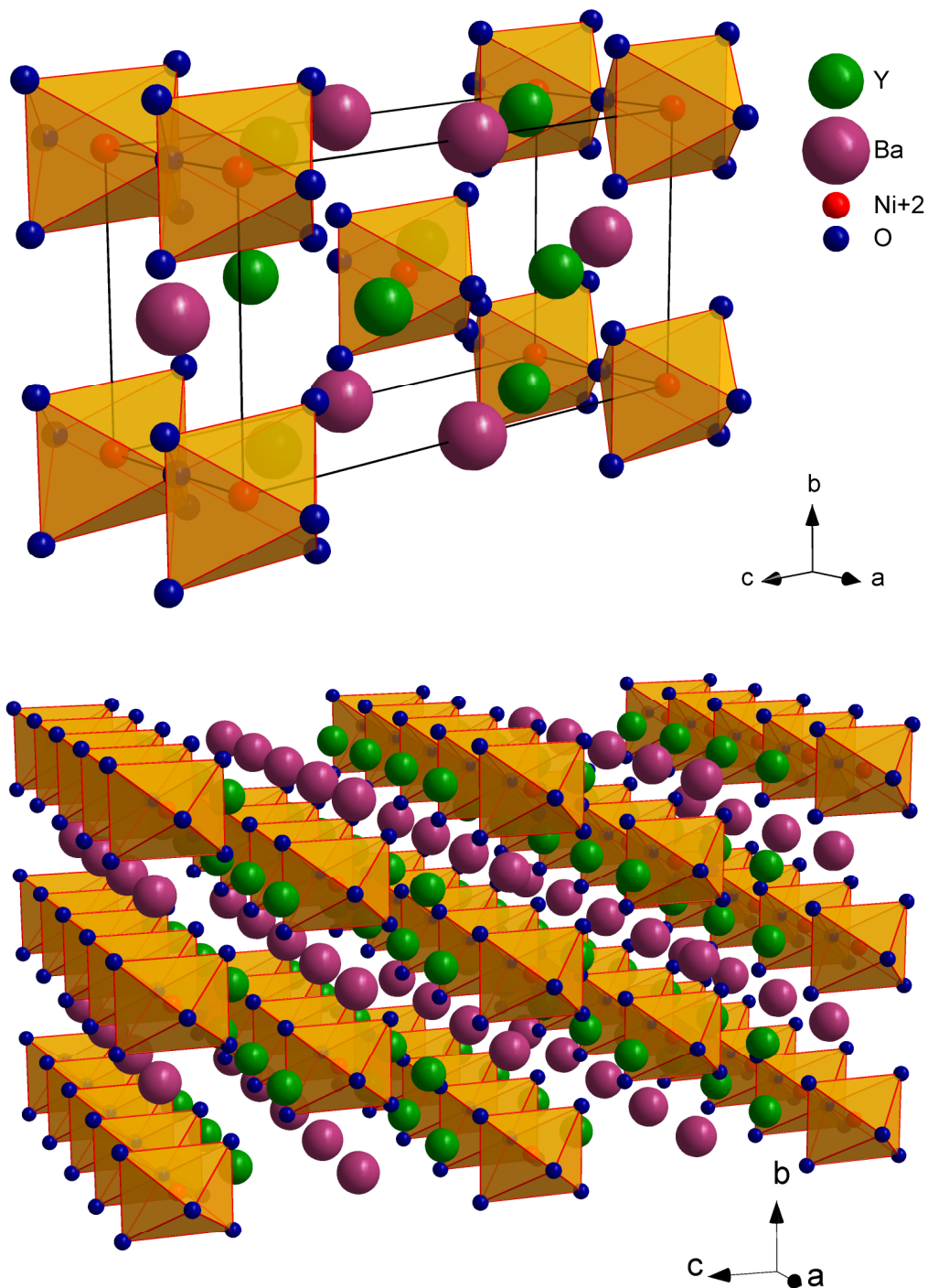
## Kapitel 7

### $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$

Im Gegensatz zu den  $S = 1/2$ -Spinketten-Systemen ist in antiferromagnetischen  $S = 1$ -Heisenberg-Spinketten (Haldane-Systemen) der erste angeregte Zustand vom Singulett-Grundzustand durch eine endliche Energielücke  $\Delta$  getrennt [11, 269, 270]. Der Grundzustand des Haldane-Systems wird durch das valence bond solid (VBS)-Modell gut beschrieben [271]. Innerhalb dieses Modells kann man jeden  $S = 1$ -Spin als eine symmetrische Kombination von zwei  $S = 1/2$ -Spins betrachten.

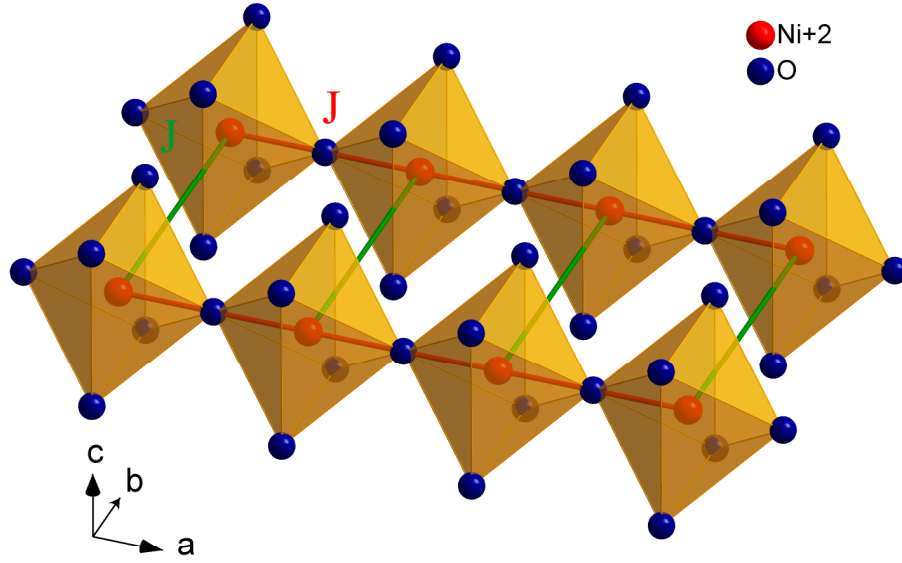
Die Tatsache, dass das Haldane-System nicht-integrabel ist, schließt die Möglichkeit von unendlichen Leitfähigkeiten aus, obwohl anomale Diffusionskonstanten noch erwartet werden könnten [272]. Diese Erwartungen wurden einigermaßen durch Transportexperimente, allerdings im Spinleitern-Spinketten-System  $(\text{La,Ca,Sr})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ , bestätigt. Diese lieferten einen überzeugenden Beweis für eine große spinvermittelte Wärmeleitfähigkeit entlang der zweibeinigen Spinleitern in diesem System [67, 68, 273]. Der Zusammenhang zwischen den  $S = 1/2$ -Spinleitern und den  $S = 1$ -Spinketten ist zu erwarten, da beide Systeme in der gleichen Phase residieren. Es existiert ein kontinuierlicher Weg durch einen Raum aus Modellparametern, der die beiden Systeme ohne irgendwelche Phasengrenzen oder kritische Punkte zu überqueren und folglich ohne Veränderung von gebrochenen Symmetrien oder das Öffnen und Schließen von Energielücken verbindet [246, 274]. Unglücklicherweise sind experimentelle Ergebnisse des thermischen Transports in Haldane-Systemen selten. Vor kurzem wurden das erste Mal Wärmeleitfähigkeitsmessungen an einem Haldane-System durchgeführt, nämlich an  $\text{AgVP}_2\text{S}_6$  [69]. Die geringe Qualität der gemessenen Proben erlaubte es jedoch nicht, eindeutig zu klären, ob die relativ kleine beobachtete Spinwärmeleitfähigkeit intrinsischen Ursprungs ist oder durch magnetische Verunreinigungen verursacht wurde.

$\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  ist auch ein Haldane-System. Im Gegensatz zu  $\text{AgVP}_2\text{S}_6$  ist es möglich, große Einkristalle hoher Qualität dieses Materials herzustellen.  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  ist eine fast ideale Realisierung einer antiferromagnetischen  $S = 1$ -Heisenberg-Spinkette. Die Kristallstruktur von  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  ist orthorhombisch in der Raumgruppe  $Immm$  und hat die Gitterkonstanten  $a = 3.76 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.76 \text{ \AA}$  und  $c = 11.33 \text{ \AA}$  [276] (siehe Abbildung 7.1). Die magnetischen  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen ( $3d^8$ ;  $S = 1$ ) befinden sich in der Mitte von  $\text{NiO}_6$ -Oktaedern und bilden lineare Ni-O-Ni-Ketten entlang der kristallographischen  $a$ -Richtung (siehe auch Abbildung 7.2). Diese Ketten sind entlang der kristallographischen  $b$ -Richtung durch Ketten aus unmagnetischen  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen und entlang der kristallographischen  $c$ -Richtung zusätzlich noch durch Ketten aus unmagnetischen  $\text{Y}^{3+}$ -Ionen voneinander isoliert. Man erwartet also für  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  vorwiegend einen eindimensionalen Charakter in Bezug auf seine magnetischen Eigenschaften. Der eindimensionale Charakter von  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  wurde experimentell nach-

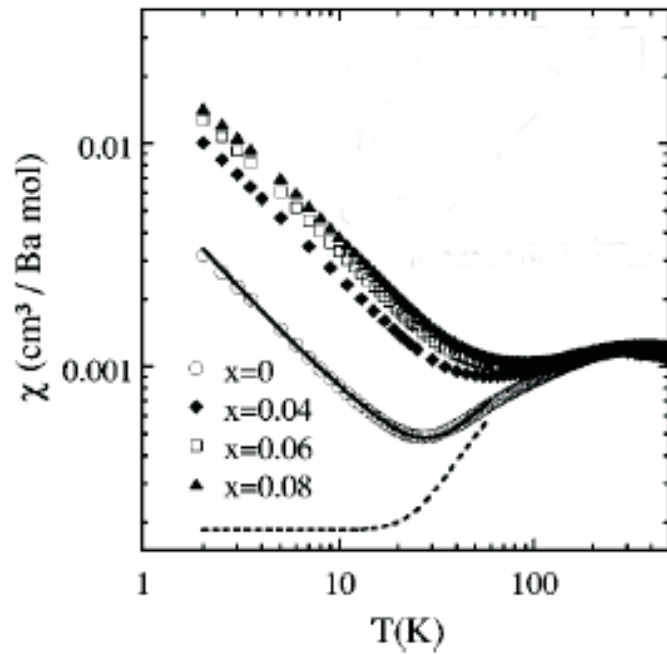


**Abbildung 7.1:** Elementarzelle (*oben*) und Kristallstruktur (*unten*) von  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$ . Man erkennt die magnetischen  $\text{Ni}^{2+}$ -Ketten, die sich entlang der kristallographischen  $a$ -Richtung ausbreiten. Die  $\text{Ni}^{2+}$ -Ketten werden entlang der  $b$ -Achse durch einzelne Ba-Ionen-Ketten und entlang der  $c$ -Achse durch zwei Y-Ionen-Ketten und eine Ba-Ionen-Kette (in abwechselnder Weise angeordnet) voneinander getrennt.





**Abbildung 7.2:** Die linearen  $\text{Ni}^{2+}$ -Spinketten in  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$ . Das sehr kleine Verhältnis  $|J_{\perp}/J| \leq 5 \times 10^{-4}$  spiegelt den eindimensionalen magnetischen Charakter von  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  wider.



**Abbildung 7.3:** Magnetische Suszeptibilität, aufgetragen als Funktion der Temperatur  $\chi(T)$  von  $\text{Y}_2\text{BaNi}_{1-x}\text{O}_5$  ( $0 \leq x \leq 0.08$ ). Die durchgezogene Kurve repräsentiert ein Fit für  $x = 0$  mit  $\chi = \chi_0 + C/(T - \Theta) + D(\Delta/T)^{1/2}e^{-\Delta/T}$ . Die Berücksichtigung des ersten und des dritten Summanden ergibt die gestrichelte Linie. Aus [275].

gewiesen durch inelastische Neutronenstreuungsexperimente, die das Verhältnis der Austauschkonstanten benachbarter Spins innerhalb der linearen  $\text{Ni}^{2+}$ -Ketten ( $J$ ) und senkrecht dazu zwischen nebeneinander liegenden Ketten ( $J_\perp$ ) zu  $|J_\perp/J| \leq 5 \times 10^{-4}$  bestimmten [277, 278] (siehe Abbildung 7.2). Die Kopplungskonstante senkrecht zu den Ketten  $J_\perp$  ist also sehr klein und folglich unzureichend um eine langreichweitige magnetische Ordnung herzustellen.

Die magnetischen Eigenschaften von  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  werden durch den Hamiltonoperator

$$H = J \sum_i S^i S^{i+1} + D \sum_i (S_z^i)^2 \quad (7.1)$$

gut beschrieben. Die Austauschkonstante innerhalb der  $\text{Ni}^{2+}$ -Ketten und die Haldane-Spinlücke  $\Delta$  wurden durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität (siehe Abbildung 7.3) zu  $J \simeq 250 - 280$  K und  $\Delta \simeq 100$  K bestimmt [275, 279–281]. Der Term der Einzelionen-anisotropie in Gleichung 7.1 ist nicht vernachlässigbar ( $D/J = -3.9 \times 10^{-2}$ ) und führt zu einer messbaren Anisotropie der Energielücke [277].

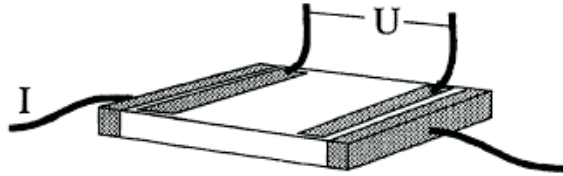
## 7.1 Darstellung und Diskussion der Messergebnisse

Es wurde sowohl der spezifische Widerstand als Funktion der Temperatur entlang der kristallographischen  $a$ -Richtung gemessen, als auch die Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit entlang aller drei kristallographischen Richtungen ( $a, b$  und  $c$ ) an Einkristallen von  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$ . Die Einkristalle wurden von der Arbeitsgruppe von Professor S.-W. Cheong aus dem Institut für Physik und Astronomie der Rutgers Universität in New Jersey (USA) hergestellt<sup>1</sup>.

### Widerstandsmessungen an $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$

Die Widerstandsmessungen an  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  wurden an dem VTI (variable temperature insert)-Durchflussskryostaten (Verdampfeinsatz) unseres Instituts durchgeführt [283].

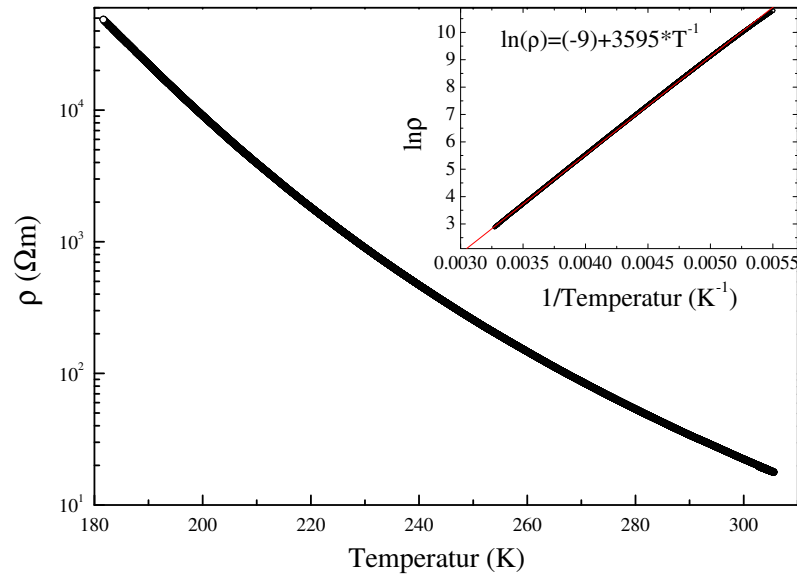
Der spezifische Widerstand der  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$ -Probe ( $(a \times b \times c) = (3.11 \times 0.79 \times 0.69) \text{ mm}^3$ ) entlang der Spinkettenrichtung ( $a$ -Achse) wurde mit der Vier-Punkt-DC-Methode gemessen um den Widerstand der Zuleitungen und Kontakte zu eliminieren (siehe Abbildung 7.4).



**Abbildung 7.4:** Kontaktierungsanordnung bei der Vier-Punkt-DC-Methode zur Messung des spezifischen Widerstandes. In der gewählten Geometrie fließt der Strom homogen von einem Ende des Kristalls zum anderen. Aus [284].

Der Verlauf des spezifischen Widerstandes entlang der  $a$ -Achse von  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  zeigt im Temperaturbereich von ca. 180 K bis ca. 306 K isolierendes Verhalten ( $\rho \propto \exp(\frac{E_g}{2k_B T})$ ) mit

<sup>1</sup>Die Einkristalle von  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  wurden aus der Schmelze gezogen [282].



**Abbildung 7.5:** Der spezifische Widerstand von  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  entlang der Spinketten ( $a$ -Achse), aufgetragen als Funktion der Temperatur. *Inset:* Arrhenius-Plot von  $\rho$ . Die Aktivierungsenergie beträgt ca. 3600 K.

einer Aktivierungsenergie  $E_g \simeq 620$  meV (siehe Abbildung 7.5). Dieser Wert stimmt zwar hervorragend mit den Ergebnissen anderer Gruppen überein [285, 286], ist aber signifikant kleiner als die erwartete intrinsische Ladungslücke von  $\sim 2.3$  eV, die durch Photoemissions-experimente bestimmt wurde [287]. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich in der Existenz von Verunreinigungen und/oder Sauerstoff-Defektstellen, die in den gemessenen Proben enthalten sind.

### Wärmeleitfähigkeitsmessungen an $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$

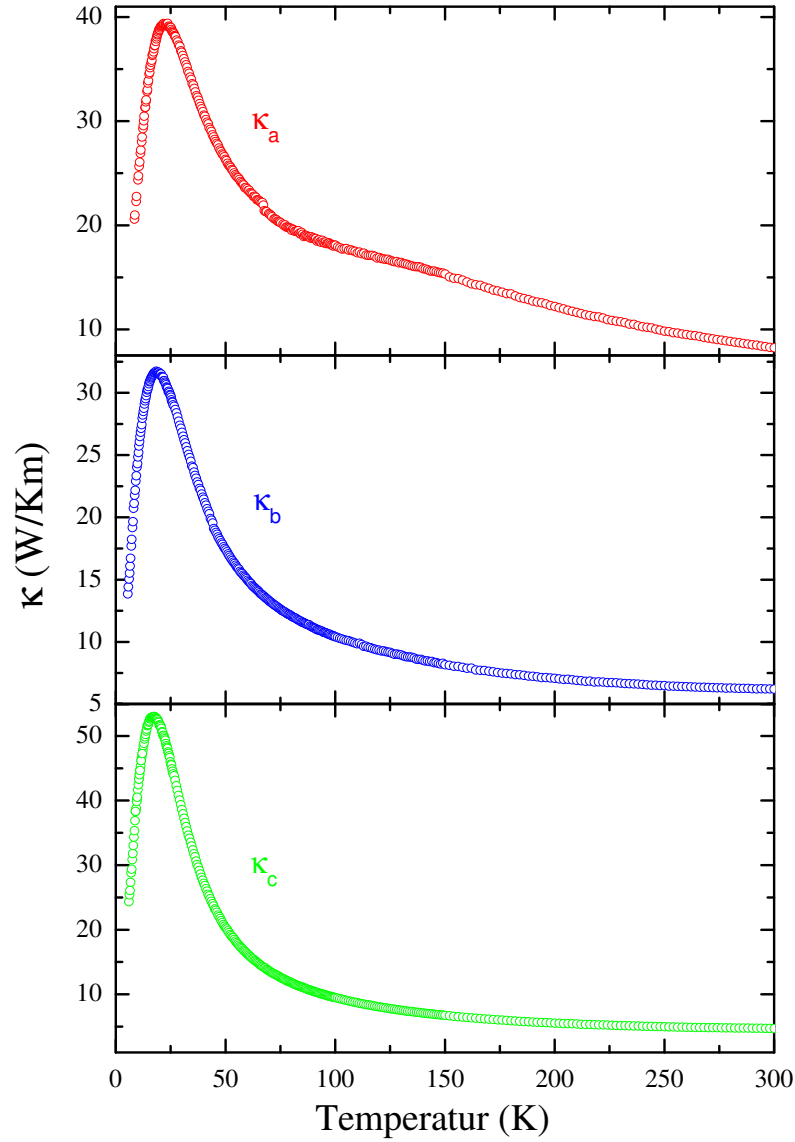
Die Probe von  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$ , die für die Wärmeleitfähigkeitsmessungen verwendet wurde, ist aus einem einzelnen Einkristall abgeschnitten. Die Abmessungen der Probe (P2) sind  $(a \times b \times c) = (0.89 \times 0.79 \times 0.77)$  mm<sup>3</sup>. Aufgrund der Messunsicherheit bei der Bestimmung der Probengeometrie und des Abstandes zwischen den Thermoelementkontakten ist der Absolutwert von  $\kappa$  mit einem relativen Fehler von ca. 20 % behaftet. Der Strahlungsbeitrag bezüglich des Probenheizers und der Probe zur gemessenen Wärmeleitfähigkeit wurde via Gleichung 4.6 berechnet und von den gemessenen Daten abgezogen. Aufgrund der geeigneten Probenabmessungen ist der Strahlungsbeitrag bezüglich des Probenheizers und der Probe zu allen drei gemessenen Wärmeleitfähigkeiten vernachlässigbar klein (er bewirkt bei ca. 300 K eine Zunahme der „wahren“ Wärmeleitfähigkeit der Probe, die kleiner als 0.5 % ist).

Die Wärmeleitfähigkeit entlang der kristallographischen Hauptachsen  $a$ ,  $b$  und  $c$  wurde einige Male, in Abhängigkeit von der Temperatur, sowohl an der schon erwähnten Probe (P2) als auch an anderen Proben von  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  gemessen. Unterschiedliche Temperaturmessläufe haben qualitativ ähnliche Temperaturabhängigkeiten der Wärmeleitfähigkeit für jede Messrichtung ergeben. Die Absolutwerte von  $\kappa$  variierten allerdings innerhalb der 20 %-Fehlergrenze der experimentellen Messunsicherheit, die oben erwähnt wurde. Außerdem wurde die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit vom Magnetfeld durch das Anlegen von

äußeren Magnetfeldern bis zu 14 T untersucht. Es wurde eine kleine Magnetfeldabhängigkeit von  $\kappa$  von ca. 7 % im Bereich des Tieftemperaturmaximums beobachtet, allerdings nur bei der Messung entlang der Spinkettenrichtung ( $a$ -Achse). Die Tatsache, dass sich dieser Wert innerhalb der Toleranz der Thermoelementeichung (ca. 10 %) befindet, lässt die Magnetfeldabhängigkeit von  $\kappa$  entlang aller drei gemessenen Richtungen als vernachlässigbar klein betrachten. In den Abbildungen 7.6 und 7.7 sind die letzten Temperaturmessläufe der Wärmeleitfähigkeit an der Probe P2 zu sehen. In der Abbildung 7.8 ist die Wärmeleitfähigkeit entlang der  $a$ -,  $b$ - und  $c$ -Achse von  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$ , gemessen an den Proben P0, P1 und P2, als Funktion der Temperatur exemplarisch aufgetragen. Für die weitere Diskussion werden nur die letzten Ergebnisse von  $\kappa$  an der Probe P2 berücksichtigt (Abbildungen 7.6 und 7.7). Die Tatsache, dass  $\kappa$  entlang aller drei kristallographischen Richtungen ( $a$ ,  $b$  und  $c$ ) an derselben Probe (P2) von  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  gemessen wurde, erleichtert aufgrund der einheitlichen Parameter bei der Bestimmung der diversen Streuraten zwischen den unterschiedlichen Wärmeträgern erheblich die Analyse der Wärmeleitfähigkeitsdaten.

Wie man sowohl in den Abbildungen 7.6 und 7.7 als auch in der Abbildung 7.8 sehen kann, zeigt die Wärmeleitfähigkeit für alle drei Kristallrichtungen von  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  ein Tieftemperaturmaximum bei ca. 20 K. Ein solches Tieftemperaturmaximum ist ein typisches Merkmal der Wärmeleitfähigkeit von Isolatoren, bei denen der thermische Transport hauptsächlich durch Phononen stattfindet, es kennzeichnet den allmählichen Wechsel zwischen dem dominanten Phononstreumechanismus an den Grenzflächen der Probe und an Defekten bei tiefen Temperaturen und der Phonon-Phonon Umklappstreuung bei hohen Temperaturen [1]. Eine zusätzliche Besonderheit, die nur bei der Wärmeleitfähigkeitskurve entlang der Spinketten ( $\kappa_a$ ) beobachtet wurde, ist eine ausgeprägte Schulter zwischen ca. 80 K und ca. 140 K<sup>2</sup>. Solch ein ungewöhnlicher Kurvenverlauf von  $\kappa$  in Form eines Maximums oder einer Schulter bei hohen Temperaturen wurde in diversen niedrigdimensionalen Spinsystemen wie in  $S = 1/2$ - und  $S = 1$ -Spinkettenmaterialien [69, 288–294], in  $S = 1/2$ -Spinleitersystemen [67, 68, 273] entlang der Kettenrichtung und in zweidimensionalen  $S = 1/2$ -Strukturen [149, 151, 295] in der Hauptebene beobachtet. Die übliche Erklärung für das Auftreten der Hochtemperatur-Maxima oder -Schultern in  $\kappa(T)$  der oben genannten Systeme ist die Existenz eines zusätzlichen Beitrages zum Wärmetransport neben der phononischen Wärmeleitfähigkeit ( $\kappa^{\text{ph}}$ ). Dieser Beitrag kommt zustande durch die magnetischen Anregungen ( $\kappa^{\text{s}}$ ) entlang der Richtung/Richtungen der starken magnetischen Wechselwirkung, so dass  $\kappa_{\parallel} = \kappa^{\text{ph}} + \kappa^{\text{s}}$  gilt. Aufgrund der sehr schwachen Wechselwirkung senkrecht zu den Spinketten (für eindimensionale Systeme) oder magnetischen Ebenen (für zweidimensionale Systeme) ist  $\kappa^{\text{s}}$  vernachlässigbar klein entlang diesen Richtungen, d.h.  $\kappa_{\perp} \simeq \kappa^{\text{ph}}$ . Man sollte jedoch vorsichtig sein bei der Interpretation einer Hochtemperaturanomalie in  $\kappa_{\parallel}(T)$  als Folge des Spintransports, da ähnlich aussehende Besonderheiten auch in rein phononischer Wärmeleitfähigkeit durch Spin-Gitter-Streuung in bestimmten Temperaturbereichen [296, 297] oder durch einen zusätzlichen Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit durch optische Phononen [298] auftreten können. Es gibt jedoch keine nahliegenden Gründe, warum solche rein phononischen Mechanismen nur entlang den Spinketten, wie es bei  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  der Fall ist, vorliegen sollten. Es ist deshalb am wahrscheinlichsten, zu vermuten, dass die Hochtemperaturanomalie in  $\kappa_a(T)$  von  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$

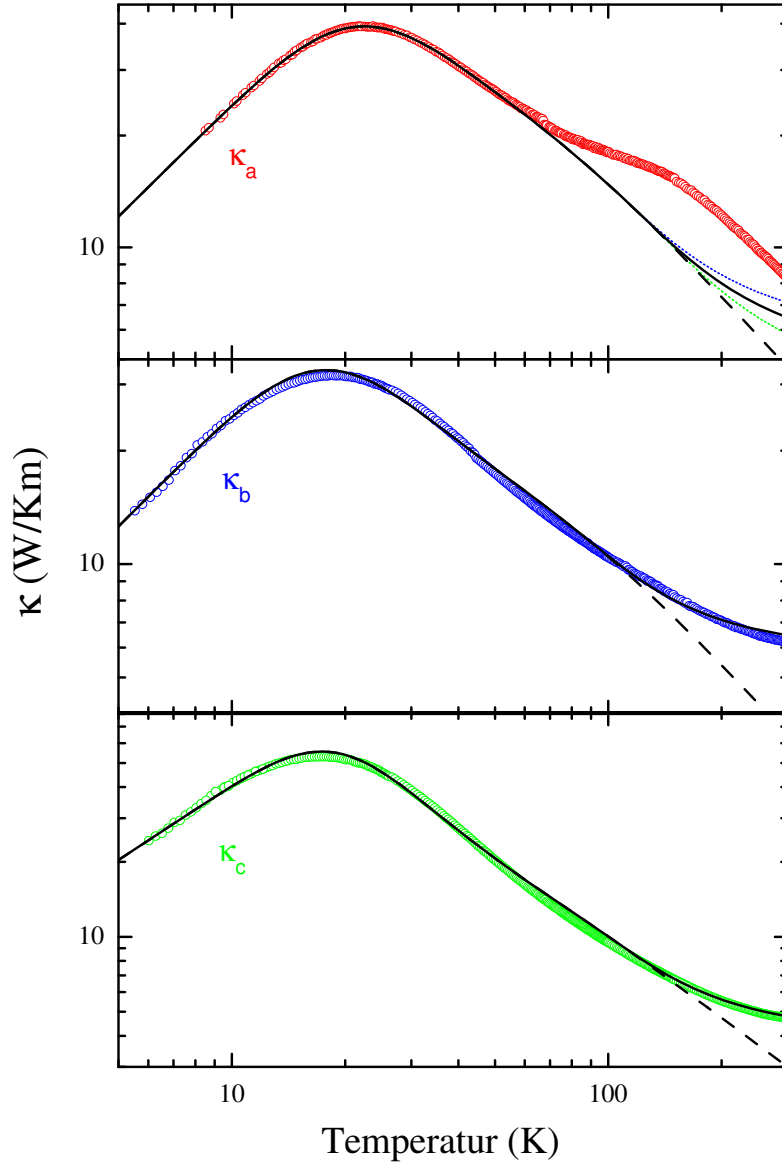
<sup>2</sup>Die Wärmeleitfähigkeitskurve entlang der Spinketten zeigt vorher bei ca. 67 K einen leichten Sprung, der aber messtechnisch bedingt ist und folglich nicht auf eine zusätzlichen Anomalie in  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  hinweist. Diese Aussage wird noch bekräftigt durch die Tatsache, dass dieser Sprung in  $\kappa_a$  bei keiner anderen im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführten Wärmeleitfähigkeitsmessung in  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  zu beobachten ist (siehe Abbildung 7.8).



**Abbildung 7.6:** Wärmeleitfähigkeit von  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  (Probe P2) entlang ( $a$ -Achse) und senkrecht ( $b$ - und  $c$ -Achse) zu den Spinketten, linear aufgetragen als Funktion der Temperatur. Im oberen Diagramm ist die Wärmeleitfähigkeit entlang der  $a$ -Achse  $\kappa_a$  (Spinkettenrichtung; rote Kurve) zu sehen. Im mittleren und unteren Diagramm sind jeweils die Wärmeleitfähigkeiten  $\kappa_b$  (blaue Kurve) und  $\kappa_c$  (grüne Kurve) senkrecht zu den Spinketten dargestellt.

durch den Spin-Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit hervorgerufen wird.

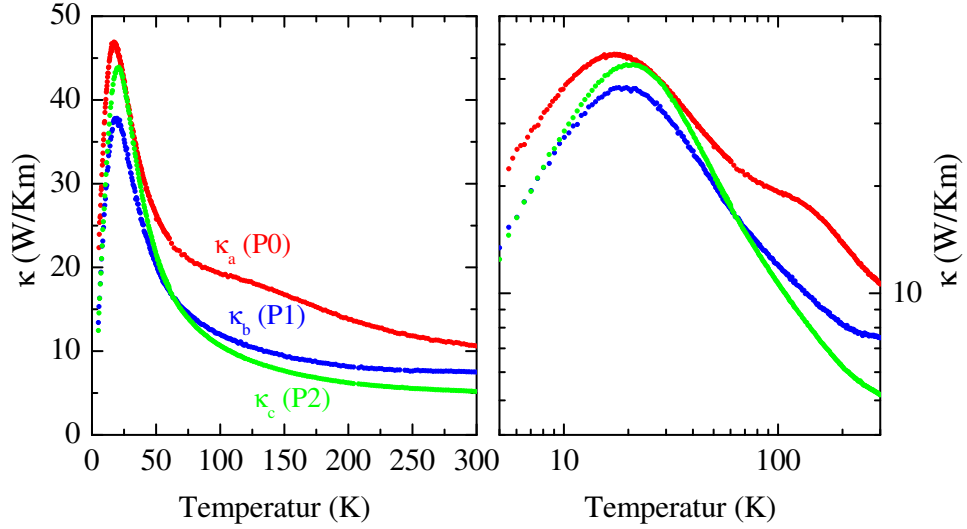
Um  $\kappa^s(T)$  zu analysieren ist es notwendig, den phononischen Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit entlang der kristallographischen  $a$ -Richtung ( $\kappa_a^{\text{ph}}(T)$ ) abzuschätzen und von der gesamten gemessenen  $\kappa_a(T)$  zu subtrahieren. Für diesen Zweck wurden zunächst  $\kappa_b(T)$  und  $\kappa_c(T)$  analysiert und dadurch die wichtigsten Streumechanismen der Phononen bestimmt. Dabei wurde vorausgesetzt, dass die phononische Wärmeleitfähigkeit ( $\kappa_i^{\text{ph}}$ ) entlang aller drei Richtungen durch dieselben Streumechanismen beeinflusst wird und dass sowohl  $\kappa_b(T)$  als auch  $\kappa_c(T)$  rein phononische Wärmeleitfähigkeiten darstellen. Danach



**Abbildung 7.7:** Wärmeleitfähigkeit von  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  (Probe P2) entlang ( $a$ -Achse) und senkrecht ( $b$ - und  $c$ -Achse) zu den Spinketten, logarithmisch aufgetragen als Funktion der Temperatur. Die durchgezogenen bzw. gestrichelten Kurven repräsentieren Berechnungen des phononischen Beitrages zur Wärmeleitfähigkeit mit bzw. ohne Berücksichtigung der minimalen mittleren freien Weglänge der Phononen  $\ell_{\min}$  (siehe Text).

wurde dieselbe Datenanalyse auf  $\kappa_a(T)$  bei tiefen Temperaturen angewendet, bei denen man einen vernachlässigbar kleinen magnetischen Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit  $\kappa^s(T)$  aufgrund der Spinlücke<sup>3</sup> erwartet und so die phononische Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_a^{\text{ph}}(T)$  entlang den Spinketten berechnet.  $\kappa_a^{\text{ph}}(T)$  bei hohen Temperaturen wurde durch Extrapolation der Tieftemperaturabschätzung berechnet. Für die Datenanalyse wurde das Standard-

<sup>3</sup>Die Spinlücke in  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  beträgt  $\Delta \simeq 100$  K und man erwartet dementsprechend eine vernachlässigbar kleine magnetische Wärmeleitfähigkeit  $\kappa^s(T)$  bei  $T \ll \Delta/k_B$ .



**Abbildung 7.8:** Wärmeleitfähigkeit von  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  entlang ( $a$ -Achse) und senkrecht ( $b$ - und  $c$ -Achse) zu den Spinketten als Funktion der Temperatur, gemessen an unterschiedlichen Proben (P0, P1 und P2).

Modell für die Wärmeleitfähigkeit akustischer Phononen, das auf dem Debye-Modell des phononischen Spektrums basiert, angewendet [1, 49–52]. Das Debye-Modell wurde schon im Abschnitt 2.3.1 vorgestellt. Dabei wurden die Gleichungen 2.27, 2.28, 2.29 und 2.30 benutzt.

Die Debye-Temperatur wurde abgeschätzt auf  $\Theta_D \simeq 390$  K aus der molaren spezifischen Wärme von  $\text{Y}_2\text{BaNi}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{O}_5$  bei tiefen Temperaturen in [299] (siehe Abbildung 7.9), da die sehr kleine Zn-Konzentration (4 %) die spezifische Wärme der Phononen nicht signifikant verändert. Die Bestimmung von  $\Theta_D$  folgt aus der folgenden Abschätzung: An den gemessenen Daten von  $C$  wurde zunächst anhand der Gleichung für die spezifische Wärme der Phononen

$$\frac{C}{T} = \frac{a}{T} + \beta T^2 \quad (7.2)$$

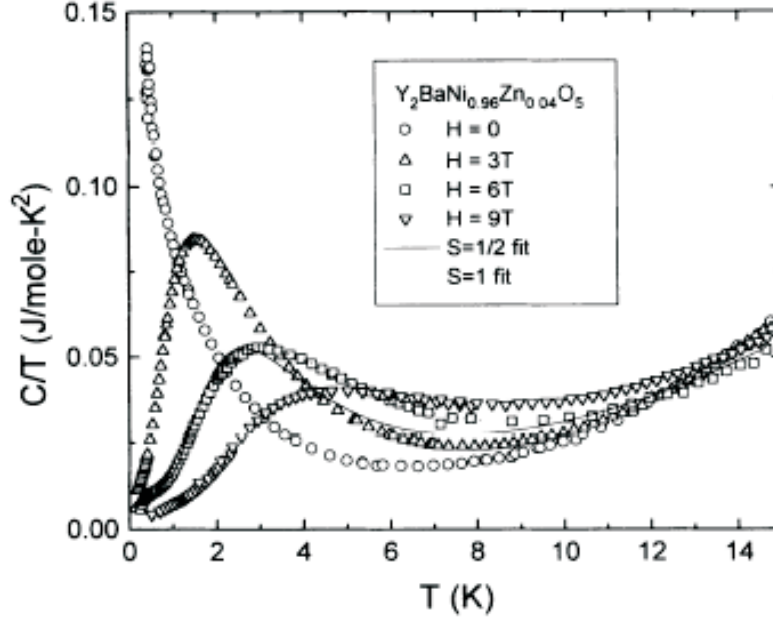
ein Fit ab  $T > 8$  K durchgeführt. Dadurch wurde  $\beta = 2.63 \cdot 10^{-4}$  J / mole K bestimmt. Die molare spezifische Wärme  $C$  steht in  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  in Verbindung mit  $C_V$  durch die Gleichung

$$C = \frac{N_A}{2} C_V, \quad (7.3)$$

wobei  $N_A$  die Avogadro-Konstante ist. Die Gleichung 7.3 ergibt sich aufgrund der Tatsache, dass im Volumen der Elementarzelle ( $a \times b \times c$ ) von  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  zwei Formeleinheiten enthalten sind. Des Weiteren ist  $C_V \simeq 234 N k_B (T/\Theta_D)^3$  durch das Debyesche  $T^3$ -Gesetz bei  $T \ll \Theta_D$  [39]. Das Einsetzen von  $C = \beta T^3$  und  $C_V$  aus der letzten Gleichung in Gleichung 7.3 ergibt dann

$$\beta T^3 = \frac{N_A}{2} 234 \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 N k_B. \quad (7.4)$$

Aus dieser Gleichung wurde dann  $\Theta_D$  berechnet. Die mittlere Schallgeschwindigkeit  $v$  wurde anschließend aus der berechneten  $\Theta_D$  via Gleichung [39]



**Abbildung 7.9:** Spezifische Wärme  $C(T)$  von  $\text{Y}_2\text{BaNi}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{O}_5$  im Nullfeld und in diversen Magnetfeldern [299]. Der Fit durch die Gleichung 7.2 wurde an die Kurve der spezifischen Wärme im Nullfeld (offene Kreise) durchgeführt.

**Tabelle 7.1:** Parameter für die Fits von  $\kappa^i(T)$  via Gleichung 2.27.

Parameter	$a$ -Achse	$b$ -Achse	$c$ -Achse
$A$ ( $10^{-17}$ s)	4.0	3.8	2.4
$B$ ( $10^{-18}$ s $\text{K}^{-1}$ )	9.1	12.0	14.9
$b$	6.7	8.1	6.1
$\ell_{\min}$ (Å)		18.3	12.8
Temperaturbereich (K)	5–40	5–300	5–300

$$v = \Theta_D \left( \frac{k_B}{\hbar} \right) (6\pi^2 n)^{-\frac{1}{3}} \quad (7.5)$$

auf  $v \simeq 3300$  m/s berechnet.

Die gesamte Relaxationszeit, die für die Abschätzung der phononischen Wärmeleitfähigkeit in  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  senkrecht zu den Spinketten benutzt wurde, nimmt dann folgende Form an:

$$\tau_{\Sigma}^{-1} = \tau_{\text{pld}}^{-1} + \tau_{\text{um}}^{-1} = A\omega^2 + B\omega^2 T \exp\left(-\frac{\Theta_D}{bT}\right). \quad (7.6)$$

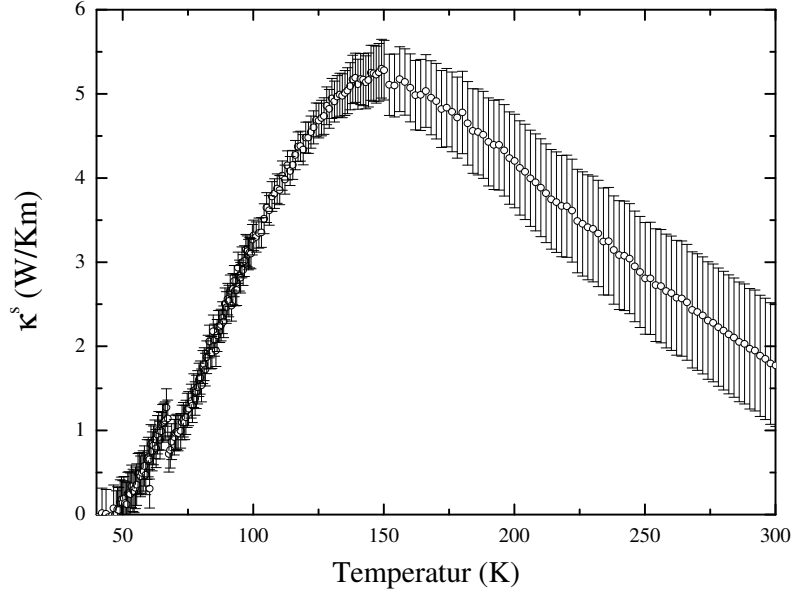
Der erste Summand entspricht der Streuung der Phononen an ausgedehnten zweidimensionalen Defekten und der zweite der Phonon-Phonon Umklappstreuung. Bemerkenswert ist, dass sich die Berücksichtigung von nur zwei unabhängigen Streuprozessen für die Phononen als völlig ausreichend für die Abschätzung von  $\kappa_b(T)$  und  $\kappa_c(T)$  im ganzen gemessenen Temperaturbereich (5 K - 300 K) erweist. Die Größen  $A$ ,  $B$ ,  $b$  und  $\ell_{\min}$  in Gleichung 7.6 sind frei einstellbare Parameter. Ihre Fitwerte sind in der Tabelle 7.1 präsentiert.



Die durchgezogenen Kurven im mittleren bzw. unteren Diagramm der Abbildung 7.7 stellen die phononischen Wärmeleitfähigkeiten  $\kappa^{\text{ph}}(T)$  für die *b*- bzw. *c*-Richtung (senkrecht zu den Spinketten) dar. Beide durchgezogenen Kurven wurden aus der Gleichung 2.27 mit den Parametern aus der Tabelle 7.1 berechnet. Die gestrichelten Linien in beiden Diagrammen wurden genauso aus der Gleichung 2.27 berechnet, aber mit einem anderen Wert für den Parameter  $\ell_{\text{min}}$ , nämlich  $\ell_{\text{min}} = 0$ . Der Vergleich zwischen den beiden Fitkurven (durchgezogen und gestrichelt) für die *b*- und *c*-Richtung zeigt, dass die Existenz eines Minimums für die mittlere freie Weglänge nicht die Wärmeleitfähigkeit im Temperaturbereich unterhalb von ca. 100 K beeinflusst. Aufgrund dessen wurden für den Fit der phononischen Wärmeleitfähigkeit entlang der *a*-Richtung (Spinkettenrichtung) bei tiefen Temperaturen ( $T < 50$  K) nur die Parameter *A*, *B* und *b* benutzt (siehe Tabelle 7.1). Bei der Extrapolation von  $\kappa_a^{\text{ph}}(T)$  bei höheren Temperaturen wurde für  $\ell_{\text{min}}$  der Mittelwert aus den entsprechenden Werten für die *b*- und *c*-Achse eingesetzt, nämlich  $\ell_{\text{min}} = 15.5$  Å. Im oberen Diagramm der Abbildung 7.7 ist der gesamte Fit (für tiefe und höhere Temperaturen) für die phononische Wärmeleitfähigkeit entlang den Spinketten (*a*-Richtung) als durchgezogene Kurve zu sehen. Die punktierten Kurven wurden aus demselben Phononenfit berechnet, allerdings durch Einsetzen des Wertes für  $\ell_{\text{min}}$ , der für die Berechnung von  $\kappa_b^{\text{ph}}(T)$  (blaupunktierte Kurve) bzw.  $\kappa_c^{\text{ph}}(T)$  (grünpunktierte Kurve) verwendet wurde. Es ist ersichtlich, dass der Fehler wegen der Ungenauigkeit bei der Einsetzung des  $\ell_{\text{min}}$ -Wertes bei Temperaturen, die kleiner als ca. 140 K sind, vernachlässigbar klein ist und bei ca. 300 K relative Werte von ungefähr  $\pm 10$  % erreicht. Die gestrichelte Kurve schließlich repräsentiert, wie in den anderen zwei Diagrammen der selben Abbildung, den phononischen Fit mit  $\ell_{\text{min}} = 0$ .

Es muss hier noch betont werden, dass den Absolutwerten der Fitparameter keine sehr große Bedeutung zugemessen werden sollte, da das benutzte Debye-Modell keine gute Beschreibung des Phononen-Spektrums realer Materialien, besonders bei hohen Temperaturen, darstellt. Außerdem ist das Hauptziel der hier durchgeführten Analyse die Spin-Wärmeleitfähigkeit, so dass die phononische Wärmeleitfähigkeit lediglich nur einen Untergrund darstellt, der anschließend aus der gesamten gemessenen  $\kappa_a(T)$  Wärmeleitfähigkeit subtrahiert wird. Nichtsdestotrotz scheinen die gewählten Werte für die Fitparameter (Tabelle 7.1) akzeptabel zu sein. Der Fitparameter *b* ist für ein Material mit *N* Atomen in der Elementarzelle gegeben durch  $b \sim 2N^{1/3}$  [4]. In  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  ( $N = 18$ ) erwartet man dann  $b = 5.2$ , einen Wert, der nicht allzu stark von den benutzten Werten für *b* in der Tabelle 7.1 abweicht. Die minimale mittlere freie Weglänge  $\ell_{\text{min}}$  erreicht bei diversen Gläsern Werte in der Größenordnung von 10 Å [57]. Wie aus der Tabelle 7.1 ersichtlich ist, sind auch die hier benutzten Werte für  $\ell_{\text{min}}$  von derselben Größenordnung. Die Fitparameter *A* und *B* sind schwieriger zu analysieren, da sie sowohl von elastischen und anharmonischen Konstanten des jeweiligen Materials als auch von der Konzentration und der relativen Anordnung von spezifischen Defekten abhängen. Die Werte von *A* und *B* der Tabelle 7.1 sind vergleichbar mit den Ergebnissen ähnlicher Analysen der phononischen Wärmeleitfähigkeit in anderen Oxiden [31, 67, 288, 291, 294].

Für die Abschätzung der Spin-Wärmeleitfähigkeit  $\kappa^{\text{s}}$  entlang der *a*-Achse wurde der phononische Untergrund  $\kappa_a^{\text{ph}}(T)$  (durchgezogene Kurve im oberen Diagramm der Abbildung 7.7) von der gemessenen Wärmeleitfähigkeit entlang der Spinketten  $\kappa_a(T)$  abgezogen.  $\kappa^{\text{s}}(T)$  ist in der Abbildung 7.10 zu sehen. Der Fehler von  $\kappa^{\text{s}}(T)$  setzt sich zusammen aus dem Fehler durch die experimentelle Messunsicherheit, durch die Streuung der gemessenen Daten von  $\kappa_a(T)$  und durch die Ungenauigkeit bei der Bestimmung des Wertes für  $\ell_{\text{min}}$  in der Berechnung von  $\kappa_a^{\text{ph}}(T)$ . Unterhalb von ca. 70 K ist  $\kappa^{\text{s}}(T)$  aufgrund des sehr großen relativen Fehlers (bis ca. 3000 %) und des messtechnisch bedingten Sprunges in der Wärmeleitfä-



**Abbildung 7.10:** Der magnetische Beitrag  $\kappa^s$  zur gesamten Wärmeleitfähigkeit entlang den Spinketten  $\kappa_a$ .

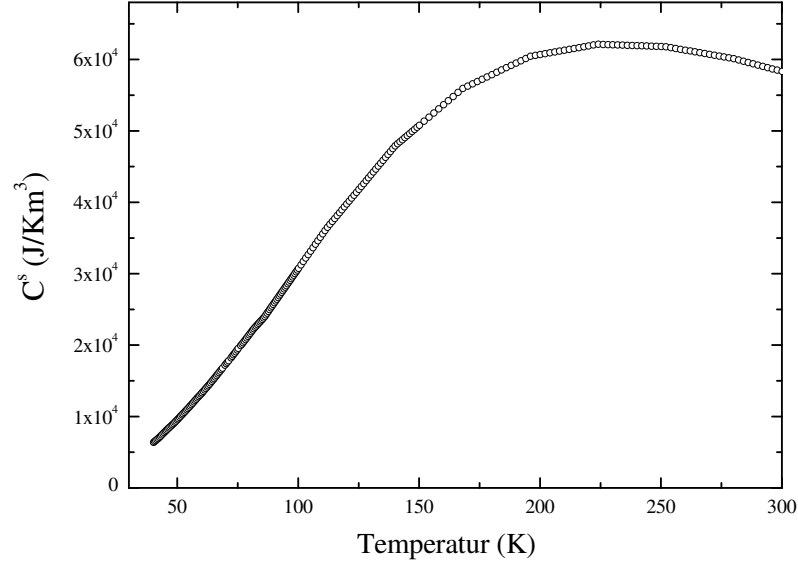
higkeitskurve bei ca. 67 K nicht so gut aufgelöst. Für die weitere Diskussion werden daher nur die Messdaten oberhalb von ca. 70 K berücksichtigt. Der Absolutwert des Maximums von  $\kappa^s(T)$  von  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  beträgt ungefähr 5 W/Km. Dieser Wert ist etwa fünfmal größer als der für das Maximum der magnetischen Wärmeleitfähigkeit in dem System  $\text{AgVP}_2\text{S}_6$ , das auch ein Haldane-System mit  $J \simeq 780$  K und  $\Delta \simeq 240$  K ist [69].  $\text{AgVP}_2\text{S}_6$  ist das einzige bisherige  $S = 1$ -Haldane-Spinketten-System, dessen Wärmeleitfähigkeit untersucht wurde.

Für die weitere Analyse der Wärmeleitfähigkeitsdaten in  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  wurde die Spin-bedingte Energie-Diffusionskonstante  $D_E(T)$  anhand

$$D_E(T) = \frac{\kappa^s(T)}{C^s(T)d^2} \quad (7.7)$$

berechnet.  $C^s(T)$  ist dabei die magnetische spezifische Wärme und  $d$  stellt den Abstand zwischen benachbarten magnetischen Ionen entlang den Ketten dar. Für  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  ist dieser Abstand gleich der Gitterkonstante entlang der  $a$ -Richtung (siehe Abbildung 7.1), also  $d = a = 3.76$  Å. Für  $C^s(T)$  wurden die numerischen Ergebnisse der idealen  $S = 1$ -Heisenberg-Spinkette mit  $J = 280$  K mit Hilfe des nicht-linearen  $\sigma$ -Modells (NL $\sigma$ M) [300, 301] berechnet (siehe Abbildung 7.11). Die Ergebnisse für  $D_E(T)$  von  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  sind in der Abbildung 7.12 zu sehen. In dieser Abbildung ist unter anderem auch das  $D_E(T)$  von  $\text{AgVP}_2\text{S}_6$  aus [69] aufgetragen. Es ist bemerkenswert, dass sowohl die Absolutwerte als auch die Temperaturabhängigkeit von  $D_E(T)$  für beide Systeme ähnlich sind.

Es existieren bis jetzt leider keine theoretischen Berechnungen der Energie-Diffusion von  $S = 1$ -Heisenberg-Spinketten bei  $T \lesssim J/k_B$ . Bei höheren Temperaturen ergaben die früheren Berechnungen von Huber et al. dagegen einen Hochtemperaturgrenzwert von  $D_E^{\text{ht}} \simeq 2.3J/\hbar$  (unterer roter Pfeil in der Abbildung 7.12) [13, 14]. Aktuellere theoretische Arbeiten von Karadamoglou und Zotos [272] deuten jedoch einen etwas höheren Wert



**Abbildung 7.11:** Spezifische Wärme der magnetischen Anregungen  $C^s(T)$  einer idealen Heisenberg- $S = 1$ -Spinkette mit  $J = 280$  K, berechnet mit Hilfe des nicht-linearen  $\sigma$ -Modells (NL $\sigma$ M) [301].

von  $D_E^{\text{ht}} \simeq 5.6J/\hbar$  an (oberer roter Pfeil in der Abbildung 7.12). Und in der Tat, das  $D_E(T)$  von  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  nähert sich diesem Grenzwert an. Eine weitere wichtige Beobachtung stellt die Tatsache dar, dass die Absolutwerte von  $D_E(T)$  für beide Haldane-Systeme ziemlich niedrig im gesamten untersuchten Temperaturbereich sind. Das steht in starkem Gegensatz zu dem Verhalten von  $S = 1/2$ -Spinketten, bei denen  $D_E(T)$  um mehr als zwei Größenordnungen innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches mit fallender Temperatur ansteigt. In der Abbildung 7.12 ist  $D_E(T)$  für mehrere Materialien der erwähnten zwei Gruppen von Spinketten-Systemen ( $S = 1/2$  und  $S = 1$ ) aufgetragen. Der Unterschied ist offensichtlich.

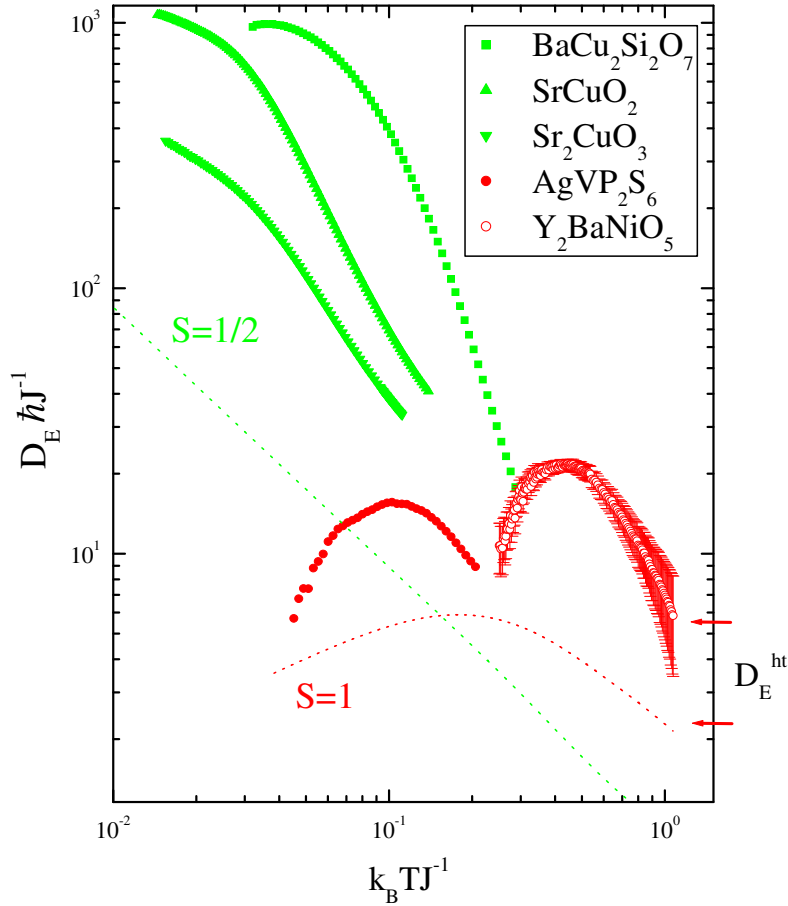
Die Frage ist jetzt, ob dieser Unterschied mit der allgemeinen Verschiedenheit der beiden Spinketten-Systeme bezüglich der Integrabilität/Nicht-Integrabilität der  $S = 1/2$ - bzw.  $S = 1$ -Spinketten in Verbindung steht oder von externen Einflüssen herrührt. In einem einfachen kinetischen Modell gilt für die Spin-bedingte Energie-Diffusionskonstante

$$D_E(T) = v^s(T)\ell^s(T), \quad (7.8)$$

wobei  $v^s$  die mittlere Geschwindigkeit und  $\ell^s$  die mittlere freie Weglänge der magnetischen Anregungen ist. Die Kohärenzlänge  $\xi(T)$  innerhalb der Spinketten stellt eine natürliche Erwartung für die obere Grenze von  $\ell^s$  in klassischen Spinketten-Systemen ohne langreichweitige magnetische Ordnung dar. Die punktierten Kurven in der Abbildung 7.12 repräsentieren  $D_E(T)$ , welches sowohl für  $S = 1/2$ - als auch für  $S = 1$ -Spinketten unter der Voraussetzung, dass  $\ell^s(T) = \xi(T)$ , allgemein durch die Gleichung 7.8 berechnet wurde. Die mittlere Geschwindigkeit der magnetischen Anregungen wurde abgeschätzt durch

$$v^s(T) = (Z\hbar)^{-1} \int \varepsilon'_k f(\varepsilon, T) dk. \quad (7.9)$$

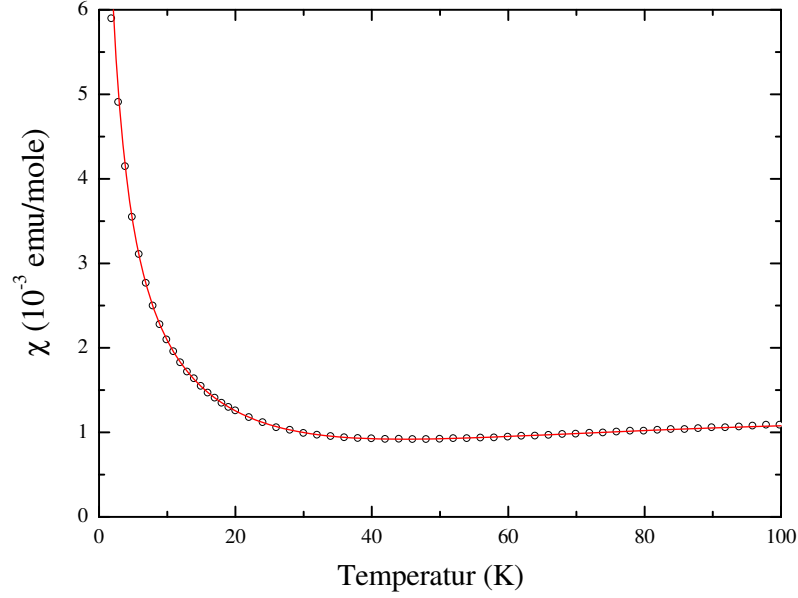
Dabei ist  $Z = \int f(\varepsilon, T) dk$ ,  $f(\varepsilon, T)$  die Bosonen-Verteilungsfunktion und  $\varepsilon(k)$  die Dispersi-



**Abbildung 7.12:** Die Energie-Diffusionskonstante  $D_E(T)$ , berechnet aus der Wärmeleitfähigkeit der  $S = 1$ -Spinkettensysteme  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  und  $\text{AgVP}_2\text{S}_6$  (aus [69]) und der  $S = 1/2$ -Spinkettensysteme  $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (aus [30]),  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  (aus [31]) und  $\text{SrCuO}_2$  (aus [31]). Die roten Pfeile repräsentieren unterschiedliche Abschätzungen der Hochtemperaturgrenze  $D_E^{\text{ht}}$ , die in [13, 14, 272] berechnet wurden. Die gestrichelten Kurven stellen  $D_E(T)$  dar, vorausgesetzt dass  $\ell^s = \xi$  (siehe Text).

onsrelation. Für die Spinonanregungen in der  $S = 1/2$ -Spinkette ist  $\varepsilon(k) = J\pi/2 \sin ka$  [5]. Für die Magnonanregungen in der  $S = 1$ -Spinkette andererseits ist innerhalb des NL $\sigma$ M  $\varepsilon(k) = [V^2(ka)^2 + \Delta(T)^2]^{1/2}$ , mit  $\Delta(0) = 0.41J$  und  $V = 2.49J$  [12]. Die Temperaturabhängigkeit der Kohärenzlänge  $\xi(T)$  für die uniforme isotrope  $S = 1/2$ - und  $S = 1$ -Heisenberg-Spinkette wurde nach [302] bzw. [303] berechnet.

Wie man in der Abbildung 7.12 sehen kann, überschreitet die Spin-bedingte Energie-Diffusionskonstante  $D_E(T)$  sowohl für die  $S = 1/2$ - als auch für die  $S = 1$ -Spinkettensysteme die Grenzen, die durch die Spin-Spin Wechselwirkung (intrinsische Prozesse) festgelegt sind (gestrichelte Kurven). Diese Abweichung ist besonders bei tiefen Temperaturen für die  $S = 1/2$ -Spinketten Systeme viel größer. Dieser Fakt wie die Beobachtung, dass  $D_E(T)$  materialabhängig ist, legt die Vermutung nahe, dass mindestens für einen Teil des Anregungsspektrums der  $S = 1$ -Spinketten äußere Störungen dominant sind. Für die  $S = 1/2$ -Spinketten wurde behauptet, dass der thermische Transport bei hohen Temperaturen vorwiegend durch die Spin-Phonon-Wechselwirkung bestimmt wird [25, 31]. Die



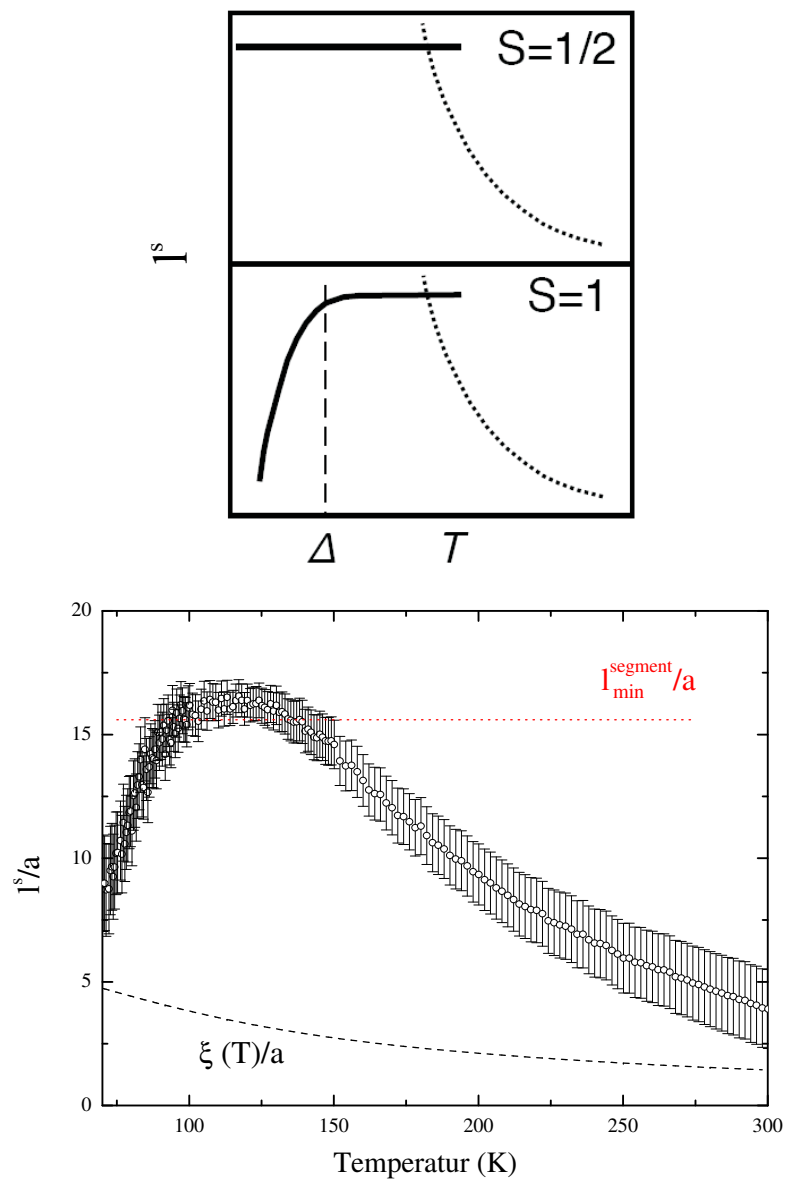
**Abbildung 7.13:** Magnetische Suszeptibilität von  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  als Funktion der Temperatur. Die rote Kurve ist ein Fit durch die Gleichung 7.10.

magnetische Wärmeleitfähigkeit  $\kappa^s$  ist dann proportional zu  $\exp(T^*/T)$ , wobei die Konstante  $T^*$  einen bestimmten Bruchteil der Debye-Temperatur darstellt. Dennoch sind die Hauptmerkmale von  $D_E(T)$  der beiden Gruppen von Spinketten ( $S = 1/2 \rightarrow$  grüne Kurven;  $S = 1 \rightarrow$  rote Kurven) ähnlich derer der berechneten Kurven, vorausgesetzt dass  $\ell^s(T) = \xi(T)$  ( $S = 1/2 \rightarrow$  grüngestrichelte Kurve;  $S = 1 \rightarrow$  rotgestrichelte Kurve). Das breite Maximum von  $D_E(T)$ , das für die  $S = 1$ -Spinketten bei  $T \simeq 0.2J/k_B$  erwartet wird, wurde tatsächlich beobachtet, allerdings verschoben zu tieferen ( $\text{AgVP}_2\text{S}_6$ ) bzw. höheren ( $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$ ) Temperaturen. Diese Beobachtung weist darauf hin, dass die intrinsischen Prozesse, obwohl sie den Transport der Energie nicht völlig bestimmen, einen großen Anteil der Streuprozesse der Magnonen repräsentieren.

Darüberhinaus ist zu erwarten, dass neben den Phononen magnetische Verunreinigungen zusätzliche Streuzentren für die Magnonen darstellen. Die magnetischen Verunreinigungen sind magnetische Ionen mit Spin  $S \neq 1$ , die die  $S = 1$ -Spinketten unterbrechen. Man kann damit rechnen, dass die mittlere freie Weglänge der Magnonen  $\ell^s$  vergleichbar zum mittleren Abstand zwischen den magnetischen Verunreinigungen wird, wenn die Streuung der Magnonen an magnetischen Verunreinigungen in einem bestimmten Temperaturbereich dominiert. Aussagen bezüglich der Konzentration der magnetischen Verunreinigungen erhält man aus Messungen der magnetischen Suszeptibilität. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität  $\chi(T)$  von  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  bei Temperaturen  $T \geq 4$  K wird gut repräsentiert durch die Gleichung [275]

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{T + \Theta} + D \left( \frac{\Delta}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left( -\frac{\Delta}{T} \right). \quad (7.10)$$

$\chi_0$  ist dabei eine Konstante, die die paramagnetischen Beiträge zur Suszeptibilität (Van Vleck-Beiträge) und die diamagnetischen vollen Schalen berücksichtigt. Der zweite Summand in Gleichung 7.10 stellt den Beitrag zu  $\chi(T)$  dar, der durch magnetische Verunrei-



**Abbildung 7.14:** *Oben:* Illustration der erwarteten Unterschiede bei der Streuung der Magnonen an Defekten in  $S = 1/2$ - und  $S = 1$ -Spinketten-Systemen. Die durchgezogenen Kurven repräsentieren die mittlere freie Weglänge der magnetischen Anregungen im Temperaturbereich, in dem die Streuung an Defekten dominiert. Die punktierten Kurven zeigen die mittlere freie Weglänge der Magnonen bei hohen Temperaturen, wo erwartet wird, dass die temperaturabhängige Magnon-Magnon- oder Magnon-Phonon-Streuung dominiert. *Unten:* Die normierte mittlere freie Weglänge der magnetischen Anregungen, berechnet aus der Wärmeleitfähigkeit. Die rot gepunktete Linie repräsentiert die Untergrenze der Länge des Kettensegments  $l_{\min}^{\text{segment}}$ , die aus  $\chi(T)$  abgeschätzt wurde (siehe Text). Die gestrichelte Kurve stellt die Korrelationslänge aus [303] dar.

nigungen zu Stande kommt (Curie-Weiss-Term). Der Beitrag der  $S = 1$ -Spinketten zur gemessenen Suszeptibilität wird letztendlich durch den dritten Summand berücksichtigt. Bei  $T < 4$  K findet ein Übergang zu einem sub-Curie-Term  $(\chi(T) - \chi_0) \propto T^{-\alpha}$  mit  $\alpha < 1$  statt, dessen Ursprung bis jetzt noch unklar ist [275]. Der Einfluss der Substitution von Ni durch Zn ( $S = 0$ ) und Cu ( $S = 1/2$ ) in  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  wurde durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität in [304] untersucht. Das Experiment hat gezeigt, dass der Parameter  $C$  in Gleichung 7.10 proportional zur Konzentration der Verunreinigungen ist. Explizit ändert sich  $C$  mit  $(6.4 \pm 0.7) \times 10^{-3}$  emu K/mole/% bei der Substitution von Ni durch Zn ( $S = 0$ ) oder mit  $(3.3 \pm 0.6) \times 10^{-3}$  emu K/mole/% bei der Substitution durch Cu ( $S = 1/2$ ). Die magnetische Suszeptibilität  $\chi(T)$  der hier untersuchten Probe (P2) von  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  wurde in einem gewöhnlichen VSM (Vibrating Sample Magnetometer) in einem magnetischen Feld von 1 T gemessen [305]. In der Abbildung 7.13 ist  $\chi(T)$  von  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  zusammen mit einem Fit (durchgezogene rote Kurve) via Gleichung 7.10 zu sehen. Wie man erkennen kann, werden die gemessenen Daten im Temperaturbereich zwischen 5 K und 80 K sehr gut durch den Fit angepasst. Der Fit ergibt einen Parameter  $C = 2.1 \times 10^{-2}$  emu K/mole. Dieser Wert von  $C$  entspricht einer Verunreinigungskonzentration von entweder  $(6.4 \pm 0.7)\%$ , wenn alle Verunreinigungen Ionen mit  $S = 0$  sind, oder von  $(3.3 \pm 0.4)\%$ , wenn alle Verunreinigungen Ionen mit  $S = 1/2$  sind. Es ist unbekannt, welche Art von Verunreinigungen (magnetische oder unmagnetische) in der hier untersuchten  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$ -Probe innerhalb der  $\text{Ni}^{2+}$ -Ketten enthalten ist. Darüberhinaus kann ein Teil des Curie-Weiss-Terms in der Gleichung 7.10 aus Verunreinigungen, die außerhalb der Spinketten liegen, stammen. Man kann jedoch eine untere Grenze für die mittlere Länge der ungestörten Spinkettensegmente  $\ell_{\min}^{\text{segment}}$  abschätzen, unter der Voraussetzung, dass der Curie-Weiss-Term in der Gleichung 7.10 sich nur aus magnetischen ( $S = 1/2$ ) Verunreinigungen innerhalb der Spinketten ergibt. In diesem Fall resultiert aus  $C = 2.1 \times 10^{-2}$  emu K/mole ein  $\ell_{\min}^{\text{segment}} \simeq 60$  Å. In der Abbildung 7.14 wird die mittlere freie Weglänge der magnetischen Anregungen  $\ell^s$ , normiert auf die Gitterkonstante  $a$ , als Funktion der Temperatur aufgetragen.  $\ell^s$  wurde mittels  $\ell^s = \kappa^s / (C^s v^s)$  aus den experimentellen Daten von  $\kappa^s$  berechnet. Man sieht, dass  $\ell^s/a$  sich bei tiefen Temperaturen dem Wert für  $\ell_{\min}^{\text{segment}}/a$  (rot punktierte Linie) annähert. Es muss hier noch erwähnt werden, dass bei eindimensionalen Systemen mit Spinlücke erwartet wird, dass Verunreinigungen eine konstante mittlere freie Weglänge nur bei hohen Temperaturen erzeugen [306]. Die Streueffizienz an Punktdefekten ist dagegen bei  $T \ll \Delta$  abhängig von der Energie der magnetischen Anregungen. Das heißt, dass niedrigerenergetische magnetische Anregungen stärker streuen als hochenergetische an Verunreinigungen [306]. Das führt wiederum bei  $T \leq \Delta$  zu einer mittleren freien Weglänge der magnetischen Anregungen in  $S = 1$ -Spinketten-Systemen, die mit sinkender Temperatur abnimmt, im Gegensatz zur  $S = 1/2$ -Spinketten-Systemen ohne Spinlücke, bei denen  $\ell^s(T)$  mit sinkender Temperatur zur Sättigung neigt [30] (siehe Abbildung 7.14). Ersteres wurde bei  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  (wie auch bei  $\text{AgVP}_2\text{S}_2$  [69]) beobachtet, wie aus der Abbildung 7.14 ersichtlich ist;  $\ell^s(T)$  nimmt im Tieftemperaturbereich ab. Daraus kann man folgern, dass bei tiefen Temperaturen die Hauptstreucentren für die Magnonen die magnetischen Verunreinigungen sind.

## Fazit

Die Untersuchungen der anisotropen Wärmeleitfähigkeit des  $S = 1$ -Spinketten-Systems (Haldane-System)  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  haben gezeigt, dass nur entlang der Spinketten-Richtung ( $a$ -Achse) ein zusätzlicher Beitrag durch die Magnonen in der gesamten Wärmeleitfähig-

keit vorhanden ist. Dieser Beitrag wurde mit Hilfe des Debye-Modells der phononischen Wärmeleitfähigkeit abgeschätzt. Die Energie-Diffusionskonstante  $D_E(T)$ , die aus der magnetischen Wärmeleitfähigkeit und spezifischen Wärme berechnet wurde, ist in der Nähe der vorausgesagten Hochtemperaturgrenze  $D_E^{\text{ht}}$ . Der Anstieg von  $D_E(T)$  mit fallender Temperatur ist viel weniger ausgeprägt als bei den  $S = 1/2$ -Spinketten-Systemen. Diese Beobachtung stimmt mit den theoretischen Erwartungen überein. Die Absolutwerte und die Temperaturabhängigkeit der magnonischen mittleren freien Weglänge deutet an, dass bei tiefen Temperaturen die magnetischen Verunreinigungen die dominanten Streuzentren für die Magnonen sind.



## Kapitel 8

# Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Wärmetransport an eindimensionalen Spinsystemen studiert. Es wurde die Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit an sechs unterschiedlichen Systemen der Familie der Vanadate, am Kuprat  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  und am Nickelat  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  untersucht.

Die untersuchten Vanadate waren  $\text{CaV}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgV}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CsV}_2\text{O}_5$ ,  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ ,  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$  und  $\beta$ - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ . Die Wärmeleitfähigkeitsmessungen für die Systeme  $\text{CaV}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  und  $\text{CsV}_2\text{O}_5$  wurden an polykristallinen Proben durchgeführt, im Gegensatz zu  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ ,  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$  und  $\beta$ - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ , für die Einkristalle zur Verfügung standen. Die Wärmeleitfähigkeit aller Vanadate wurde als hauptsächlich phononischen Ursprungs interpretiert. Die Analyse der Wärmeleitfähigkeitsdaten wurde folglich größtenteils innerhalb des Debye-Modells für die phononische Wärmeleitfähigkeit durchgeführt.

Die Systeme  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  und  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  enthalten nur magnetische  $\text{V}^{4+}$ -Ionen ( $3d^1$ ), die  $S = 1/2$ -Spinleitern entlang der kristallographischen  $b$ -Achse bilden. Die beiden Systeme besitzen jedoch unterschiedliche Spinlücken. Die Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur zeigt in  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  ein Tieftemperaturmaximum bei ca. 52 K und keine Magnetfeldabhängigkeit. Das  $\kappa$  von  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  durchläuft ein Maximum bei ca. 28 K und zeigt ebenfalls keine Magnetfeldabhängigkeit. Im Temperaturbereich, in dem das Maximum von  $\kappa$  in  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  auftritt, bleibt die Wärmeleitfähigkeit von  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  fast konstant und ist mehr als dreimal kleiner als das  $\kappa$  von  $\text{CaV}_2\text{O}_5$ . Die Wärmeleitfähigkeit beider Systeme wurde als hauptsächlich phononischen Ursprungs interpretiert. Der unterschiedliche Verlauf von  $\kappa$  in beiden Systemen wurde anfänglich trotz der großen strukturellen Ähnlichkeiten auf die unterschiedlichen Spinlücken, die eine unterschiedlich starke Spin-Gitter-Streuung in  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  und  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  hervorrufen, zurückgeführt. Die durchgeführten Debye-Fits an den gemessenen Wärmeleitfähigkeitsdaten konnten diese Behauptung jedoch nicht bestätigen.  $\text{CsV}_2\text{O}_5$  besteht aus schwach wechselwirkenden  $\text{V}^{4+}$ -Dimeren, die sich entlang der kristallographischen  $c$ -Achse ausbreiten und durch unmagnetische  $\text{V}^{5+}$ -Ionen ( $3d^0$ ) entlang der  $b$ -Richtung isoliert sind. Bei den Messungen der Wärmeleitfähigkeit an  $\text{CsV}_2\text{O}_5$  wurde ein Tieftemperaturmaximum von  $\kappa$  bei ca. 15 K und keine Magnetfeldabhängigkeit beobachtet. Der Verlauf von  $\kappa$  deutet auf eine vorwiegend phononische Wärmeleitfähigkeit in  $\text{CsV}_2\text{O}_5$  hin. Diese These wurde durch die hervorragende Anpassung, die das Debye-Modell an die gemessenen Wärmeleitfähigkeitsdaten erzielte, bestätigt.

Wie schon erwähnt, wurden die Wärmeleitfähigkeitsmessungen von  $\text{CaV}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  und  $\text{CsV}_2\text{O}_5$  an Polykristallen durchgeführt. Die Aussagekraft der Behauptung, dass alle drei Systeme eine phononische Wärmeleitfähigkeit besitzen ist dadurch eingeschränkt. Speziell für  $\text{MgV}_2\text{O}_5$ , bei dem eine wenig befriedigende Anpassung der Debye-Fits an die experi-

mentellen Daten gelang, könnte man auch behaupten, dass eventuell ein zusätzlicher Anteil der Wärmeleitfähigkeit durch die magnetischen Anregungen in die gesamte Wärmeleitfähigkeit des Systems hineinfließt. Um eine solche Aussage zu überprüfen, ist es aber notwendig den Wärmetransport der oben genannten Systeme an einkristallinen Proben zu untersuchen. Dadurch könnte man sich dann eine mögliche Anisotropie von  $\kappa$  zu Nutze machen und so die unterschiedlichen Beiträge zur gesamten Wärmeleitfähigkeit separieren.

In  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  findet bei  $T_C \simeq 34$  K ein Phasenübergang von einer ladungsungeordneten Phase (1/4-gefüllte Spinleiter entlang der  $b$ -Achse; HT-Phase) zu einer Ladungsordnung der  $\text{V}^{4+}$ - und  $\text{V}^{5+}$ -Ionen (Zig-Zag-Spinketten entlang der  $b$ -Achse; TT-Phase) statt. Es wurde die Wärmeleitfähigkeit sowohl entlang der  $b$ -Achse ( $\kappa_b$ ) als auch senkrecht dazu ( $\kappa_a$ ) gemessen. Beide Wärmeleitfähigkeiten zeigen ein qualitativ ähnliches Temperaturverhalten (Doppel-Maximum-Struktur) und keine Magnetfeldabhängigkeit. Das Minimum erscheint in beiden Wärmeleitfähigkeitskurven bei ca. 34 K (Ladungsordnungsübergang). Aufgrund der geringen qualitativen Anisotropie von  $\kappa_b$  und  $\kappa_a$  wurde die Wärmeleitfähigkeit von  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  als hauptsächlich phononischen Ursprungs interpretiert. Als Ursache für die Entstehung des Minimums in  $\kappa_b$  und  $\kappa_a$  wurde eine starke Streuung der Phononen an den magnetischen Anregungen (Spin-Gitter-Streuung) und an den Ladungsfluktuationen in der Temperatur-Umgebung des Phasenüberganges vorgeschlagen. Die Debye-Fits der phononischen Wärmeleitfähigkeit unter Berücksichtigung der Spin-Gitter-Streuung und der Streuung der Phononen an den Ladungsfluktuationen in der Temperatur-Umgebung des Phasenüberganges konnten jedoch die gemessenen Wärmeleitfähigkeitsdaten nicht optimal anpassen. Dieser Misserfolg wurde auf das Einsetzen eines fehlerhaften Terms für die Spin-Gitter-Streuung in der gesamten Streurate der Phononen zurückgeführt.

Im System  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$  erfolgt, obwohl es isostrukturell zu  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  ist, kein Phasenübergang. Seine magnetische Struktur wird am besten durch doppel-lineare  $S = 1/2$ -Spinketten aus  $\text{V}^{4+}$ -Ionen beschrieben, die sich entlang der kristallografischen  $b$ -Achse ausbreiten und durch Ketten aus unmagnetischen  $\text{V}^{5+}$ -Ionen entlang der  $a$ -Achse isoliert sind. Es wurde die Wärmeleitfähigkeit entlang der Spinketten ( $b$ -Richtung;  $\kappa_b$ ) und senkrecht dazu ( $a$ -Richtung;  $\kappa_a$ ) gemessen. Sowohl  $\kappa_b$  als auch  $\kappa_a$  zeigen ein Tieftemperaturmaximum bei ca. 20 K und keine Magnetfeldabhängigkeit. In  $\kappa_a$  beobachtet man zusätzlich eine sehr schwache Schulter bei ca. 60 K und ein Minimum bei ca. 236 K. Aufgrund der geringen qualitativen Anisotropie von  $\kappa_b$  und  $\kappa_a$  wurde die Wärmeleitfähigkeit von  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$  als größtenteils phononisch interpretiert. Die sehr gute Anpassung der Debye-Fits, unter Berücksichtigung einer Spin-Gitter-Streuung, an  $\kappa_b$  und  $\kappa_a$  lieferten einen Hinweis dafür. Die Debye-Fits haben gezeigt, dass die Spin-Gitter-Streuung entlang der magnetischen Richtung (Spinketten-Richtung) stärker für  $\kappa_b$  ist als senkrecht dazu; d.h. für  $\kappa_a$ . Im Gegensatz dazu ist die Streuung der Phononen an schichtartigen Defekten viel stärker senkrecht zur magnetischen Richtung ( $a$ -Richtung). Letzteres hat vermutlich mit der starken Wölbung der Schichten entlang der  $a$ -Achse von  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$  zu tun. Es muss hier noch erwähnt werden, dass das Minimum von  $\kappa_a$  nicht durch die Debye-Fits angepasst werden konnte. Sein Ursprung, so wie der der schwachen Schulter bei ca. 60 K in  $\kappa_a$  bleibt noch ungeklärt.

Das System  $\beta$ - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  enthält  $\text{V}^{4+}$ - und  $\text{V}^{5+}$ -Ionen in einem Verhältnis von 1:5. In diesem System wurden drei unterschiedliche Phasenübergänge beobachtet, nämlich eine Ordnung der Natrium-Atome bei  $T_{\text{Na}} \simeq 230$  K, ein Metall-Isolator-Übergang begleitet von einer Ladungsordnung der  $\text{V}^{4+}$ - und  $\text{V}^{5+}$ -Ionen bei  $T_{\text{MI}} \simeq 130$  K und ein Übergang zur antiferromagnetischen Ordnung bei  $T_{\text{N}} \simeq 24$  K. Auch für dieses Vanadat wurde die Wärmeleitfähigkeit entlang zwei unterschiedlichen Richtungen gemessen. Die eine Messrichtung von  $\kappa$  war entlang der Spinketten/Spinleitern ( $b$ -Achse;  $\kappa_b$ ) und die andere lag innerhalb

der  $ac$ -Ebene ( $\kappa_{ac}$ ).  $\kappa_b$  und  $\kappa_{ac}$  zeigen ein qualitativ ähnliches Temperaturverhalten. Bei beiden Wärmeleitfähigkeitskurven wurde der Metall-Isolator-Übergang (Minimum von  $\kappa$ ) und der Übergang zur antiferromagnetischen Ordnung (leichte Steigungsänderung von  $\kappa$ ) beobachtet. Das Maximum von  $\kappa_b$  und  $\kappa_{ac}$  erscheint bei ca. 13 K. Eine Magnetfeldabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit wurde nur in  $\kappa_b$  in der Temperaturumgebung des Maximums beobachtet (ca. 18 % Unterdrückung von  $\kappa_b$  in einem externen Magnetfeld von 14 T). Die geringe qualitative Anisotropie von  $\kappa_b$  und  $\kappa_{ac}$  lieferte das Hauptargument für eine vorwiegend phononische Wärmeleitfähigkeit in  $\beta$ - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ . Es wurden keine Debye-Fits an den gemessenen Wärmeleitfähigkeitsdaten von  $\beta$ - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  durchgeführt, da man die magnetische spezifische Wärme von  $\beta$ - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ , die in die Spin-Gitter-Streuung eingeht, nicht abschätzen konnte. Die Berechnung der elektronischen Wärmeleitfähigkeit mit Hilfe des gemessenen spezifischen Widerstands von  $\beta$ - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  durch das Widemann-Franz-Gesetz konnte den ungewöhnlichen Temperaturverlauf von  $\kappa$  nicht erklären. Die Tatsache, dass der Metall-Isolator-Übergang bei  $T_{\text{MI}} \simeq 132$  K von einer Ladungsordnung der Vanadium-Ionen begleitet wird, bekräftigt jedoch die Vermutung, dass die Streuung der Phononen an Ladungsfluktuationen um den Phasenübergang, ähnlich wie bei  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ , eine Erklärung für den unkonventionellen Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit von  $\beta$ - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  liefern könnten. Noch ungeklärt bleibt weiterhin die starke Magnetfeldabhängigkeit von  $\kappa_b$  im Temperaturbereich des Maximums und die leichte Steigungsänderung der Wärmeleitfähigkeit bei  $T_N \simeq 22$  K.

Das System  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  besteht aus Schichten von magnetischen  $\text{Cu}^{2+}$ -Doppel-Spinketten, die sich entlang der kristallographischen  $b$ -Richtung ausbreiten und durch Schichten von unmagnetischen  $\text{Cu}^{1+}$ -Ketten entlang der  $c$ -Richtung isoliert sind. Bei  $T_C \simeq 24$  K findet in  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  ein Phasenübergang zu einer helikal-magnetischen Ordnung statt. Es wurde die Wärmeleitfähigkeit in der  $ab$ -Ebene ( $\kappa_{ab}$ ) und senkrecht dazu ( $c$ -Richtung;  $\kappa_c$ ) von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  gemessen. Der Phasenübergang zur helikal-magnetischen Ordnung bei  $T_C \simeq 24$  K wurde in beiden Wärmeleitfähigkeitskurven als ausgeprägtes Minimum in  $\kappa_{ab}$  und als Steigungsänderung in  $\kappa_c$  beobachtet. Vor dem Phasenübergang zeigt  $\kappa_{ab}$  ein Tieftemperaturmaximum bei ca. 18 K. Im Gegensatz dazu weist  $\kappa_c$  nur eine Schulter auf. Nach dem Phasenübergang durchlaufen beide Wärmeleitfähigkeitskurven ein Hochtemperaturmaximum bei ca. 50 K. Sowohl  $\kappa_{ab}$  als auch  $\kappa_c$  zeigen keine Magnetfeldabhängigkeit. Aufgrund der geringen qualitativen Anisotropie von  $\kappa_{ab}$  und  $\kappa_c$  wurde die Wärmeleitfähigkeit von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  als hauptsächlich phononischen Ursprungs interpretiert. Die Analyse der Wärmeleitfähigkeitsdaten wurde durch das Debye-Modell für die phononische Wärmeleitfähigkeit durchgeführt. Die Debye-Fits an den gemessenen Daten haben gezeigt, dass das Minimum der Wärmeleitfähigkeit vermutlich wegen der starken Spin-Gitter-Streuung zustande kommt und die Unterdrückung von  $\kappa_c$  im Tieftemperaturbereich aufgrund der starken Streuung der Phononen an linienartigen Defekten erfolgt. Letzteres ist wahrscheinlich mit der schichtweise aufgebauten Kristallstruktur entlang der  $c$ -Richtung von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  verknüpft.

$\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  ist ein Haldane-System.  $S = 1$ -Spinketten aus magnetischen  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen verlaufen entlang der kristallografischen  $a$ -Richtung von  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$ . Es wurde die Wärmeleitfähigkeit entlang aller drei kristallografischen Achsen ( $a$ ,  $b$  und  $c$ ) an einer Probe von  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  gemessen. Alle gemessenen Wärmeleitfähigkeiten ( $\kappa_a$ ,  $\kappa_b$  und  $\kappa_c$ ) zeigen ein Tieftemperaturmaximum bei ca. 20 K und keine Magnetfeldabhängigkeit. Im Hochtemperaturbereich dagegen durchläuft nur  $\kappa_a$  eine ausgeprägte Schulter zwischen ca. 80 K und ca. 140 K. Bei der Analyse der Wärmeleitfähigkeitsdaten wurde auch hier das Debye-Modell für die phononische Wärmeleitfähigkeit benutzt. Die Wärmeleitfähigkeit senkrecht zu den Spinketten ( $\kappa_b$  und  $\kappa_c$ ) wurde als größtenteils phononischen Ursprungs interpre-

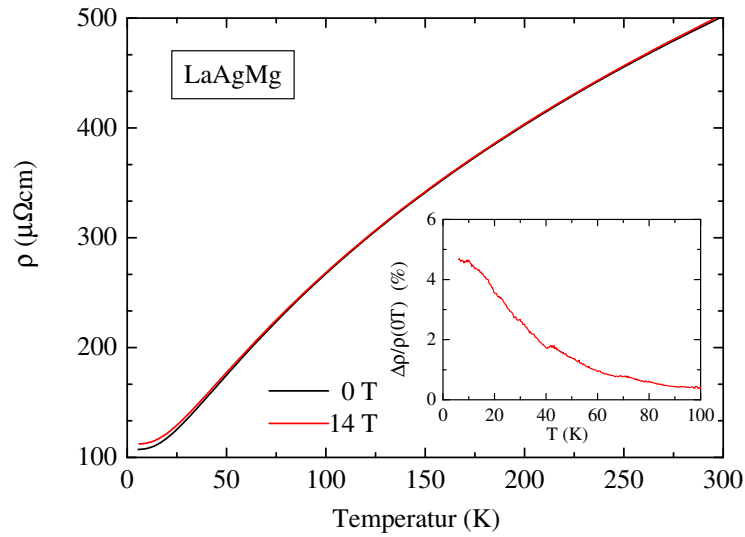
tiert. Die Debye-Fits lieferten eine sehr gute Anpassung an die experimentellen Daten. Die ausgeprägte Schulter in  $\kappa_a$  wurde als zusätzlicher magnonischer Beitrag zur gesamten Wärmeleitfähigkeit entlang der Spinketten von  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  ausgelegt. Dieser Beitrag wurde mit Hilfe des Debye-Modells abgeschätzt. Die Energie-Diffusionskonstante  $D_E(T)$ , die aus der magnetischen Wärmeleitfähigkeit und spezifischen Wärme berechnet wurde, ist in der Nähe der vorausgesagten Hochtemperaturgrenze  $D_E^{\text{ht}}$ . Der Anstieg von  $D_E(T)$  mit fallender Temperatur ist viel weniger ausgeprägt als bei den  $S = 1/2$ -Spinketten-Systemen. Diese Beobachtung stimmt mit den theoretischen Erwartungen überein. Die Absolutwerte und die Temperaturabhängigkeit der magnonischen mittleren freien Weglänge deutet an, dass die magnetischen Verunreinigungen die dominanten Streuzentren für die Magnonen bei tiefen Temperaturen sind. Um das zu bestätigen wäre die Herstellung von sehr reinen Proben von  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  sehr hilfreich. Der gezielte und kontrollierte Einbau von magnetischen Defekten innerhalb der Spinketten könnte dann sehr aufschlussreiche Ergebnisse über den Einfluss der magnetischen Verunreinigungen auf den magnonischen Wärmetransport liefern. Darüberhinaus wären auch Wärmeleitfähigkeitsmessungen an weiteren Haldane-Systemen sehr empfehlenswert. So könnte man sich für solche Systeme einen besseren Überblick und eventuell neue Informationen über den Wärmetransport im Allgemeinen und über die Wärmeleitfähigkeit der magnetischen Anregungen im Speziellen verschaffen.

## Anhang A

# Weitere Messergebnisse

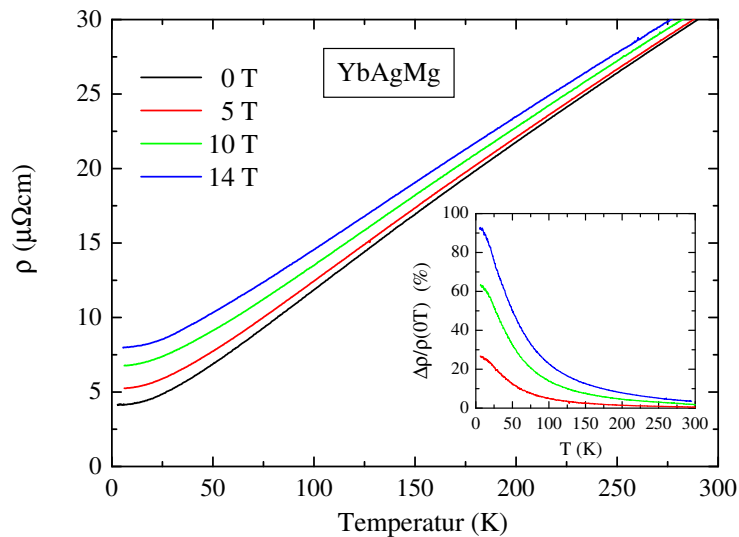
### A.1 Spezifischer Widerstand von äquiatomischen RETMg intermetallischen Verbindungen mit RE = La, Eu, Gd, Yb und T = Ag, Au und GdAuIn

#### A.1.1 LaAgMg



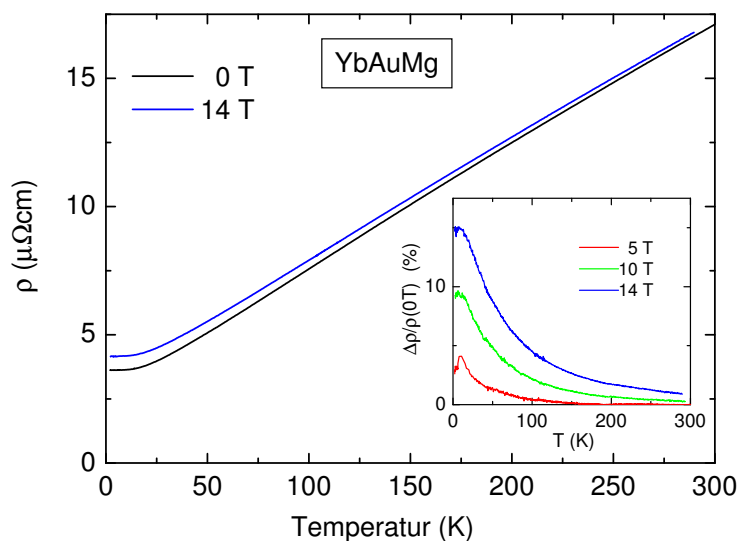
**Abbildung A.1:** Spezifischer Widerstand als Funktion der Temperatur im Nullfeld und in einem Magnetfeld von 14 T des paramagnetischen Systems LaAgMg. Das *Inset* zeigt den Magnetowiderstand  $\Delta\rho/\rho_0 = [\rho(H) - \rho(H = 0)]/\rho(H = 0)$ ; vgl. [307, 308].

### A.1.2 YbAgMg



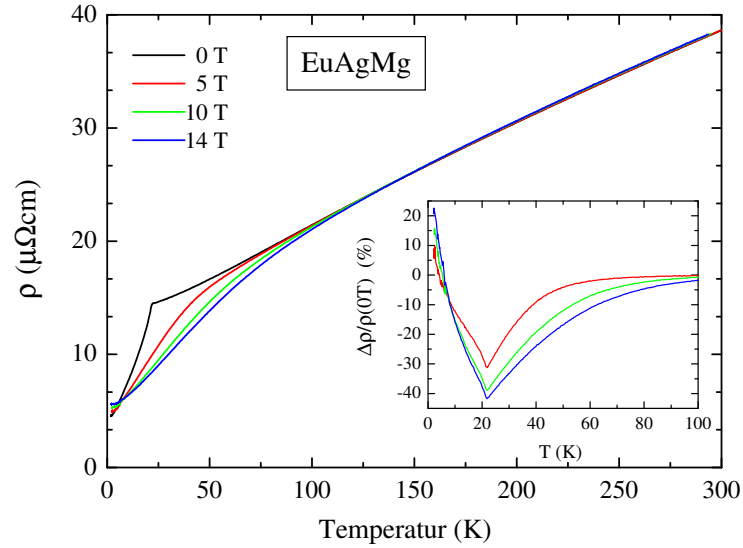
**Abbildung A.2:** Spezifischer Widerstand als Funktion der Temperatur im Nullfeld und in unterschiedlichen Magnetfeldern des paramagnetischen Systems YbAgMg. Das *Inset* zeigt den Magnetowiderstand  $\Delta\rho/\rho_0 = [\rho(H) - \rho(H = 0)]/\rho(H = 0)$ ; vgl. [307, 308].

### A.1.3 YbAuMg



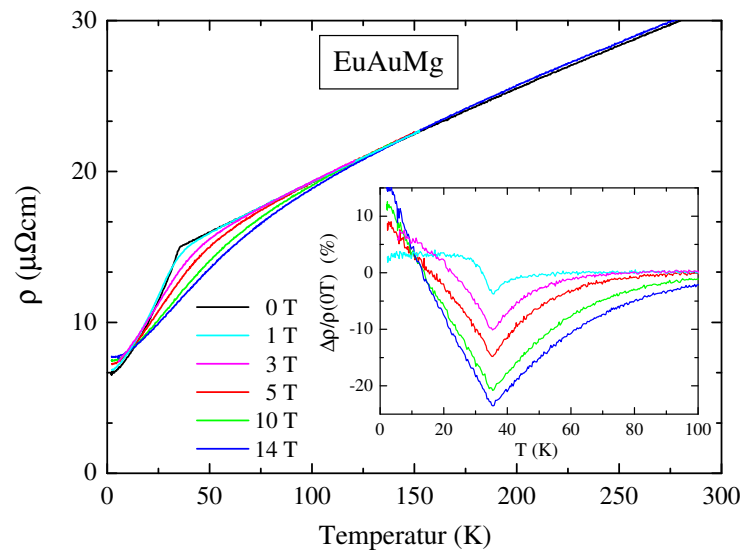
**Abbildung A.3:** Spezifischer Widerstand als Funktion der Temperatur im Nullfeld und in unterschiedlichen Magnetfeldern des paramagnetischen Systems YbAuMg. Das *Inset* zeigt den Magnetowiderstand  $\Delta\rho/\rho_0 = [\rho(H) - \rho(H = 0)]/\rho(H = 0)$ ; vgl. [307, 308].

#### A.1.4 EuAgMg



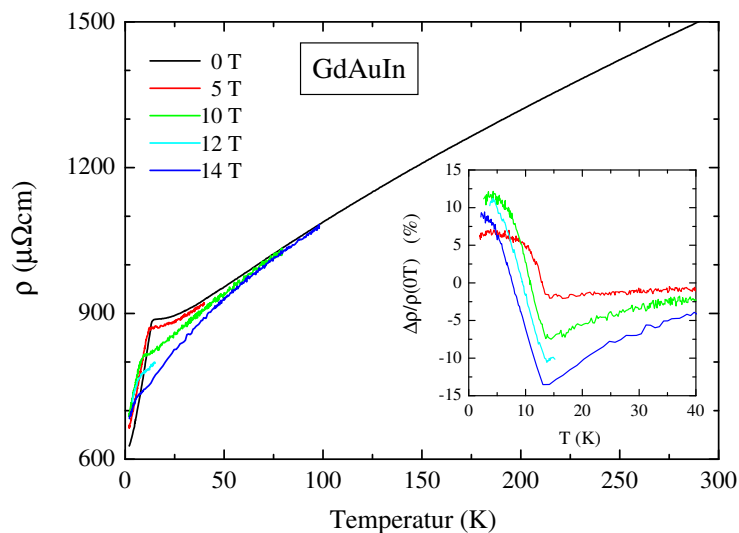
**Abbildung A.4:** Spezifischer Widerstand als Funktion der Temperatur im Nullfeld und in unterschiedlichen Magnetfeldern des ferromagnetischen Systems EuAgMg ( $T_C \simeq 22$  K). Das *Inset* zeigt den Magnetowiderstand  $\Delta\rho/\rho_0 = [\rho(H) - \rho(H = 0)]/\rho(H = 0)$ ; vgl. [307, 308].

#### A.1.5 EuAuMg



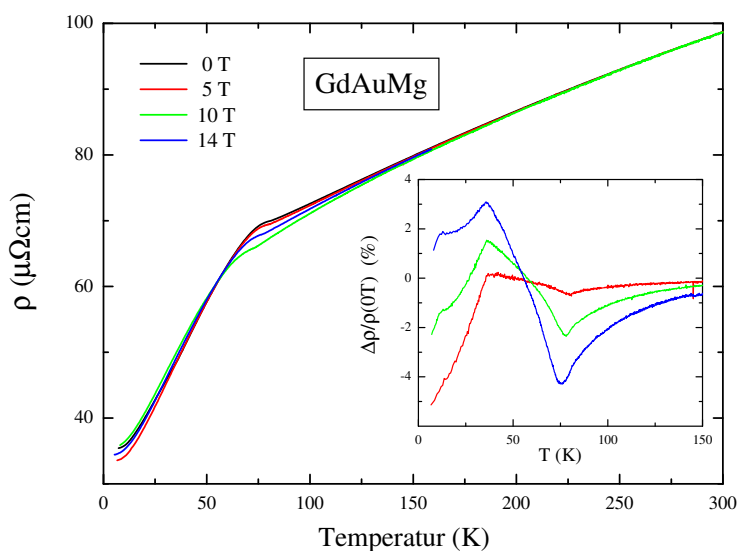
**Abbildung A.5:** Spezifischer Widerstand als Funktion der Temperatur im Nullfeld und in unterschiedlichen Magnetfeldern des ferromagnetischen Systems EuAuMg ( $T_C \simeq 35$  K). Das *Inset* zeigt den Magnetowiderstand  $\Delta\rho/\rho_0 = [\rho(H) - \rho(H = 0)]/\rho(H = 0)$ ; vgl. [307, 308].

## A.1.6 GdAuIn



**Abbildung A.6:** Spezifischer Widerstand als Funktion der Temperatur im Nullfeld und in unterschiedlichen Magnetfeldern des antiferromagnetischen Systems GdAuIn ( $T_N \simeq 12$  K). Das *Inset* zeigt den Magnetowiderstand  $\Delta\rho/\rho_0 = [\rho(H) - \rho(H = 0)]/\rho(H = 0)$ ; vgl. [307,308].

## A.1.7 GdAuMg

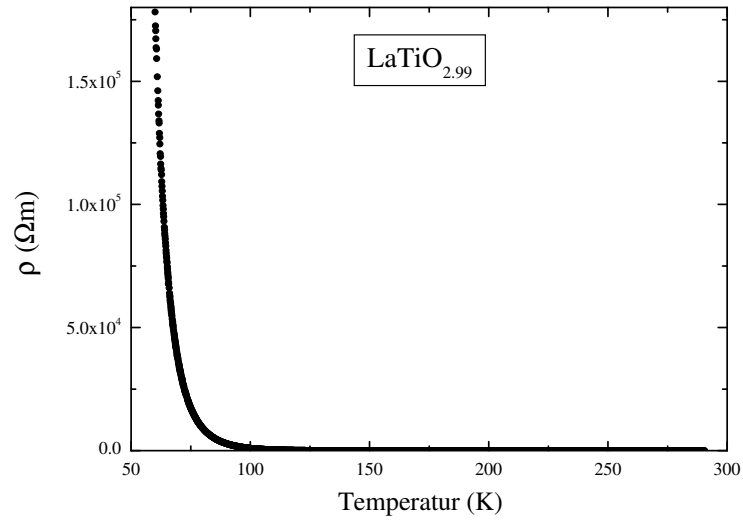


**Abbildung A.7:** Spezifischer Widerstand als Funktion der Temperatur im Nullfeld und in unterschiedlichen Magnetfeldern des antiferromagnetischen Systems GdAuMg ( $T_N \simeq 70$  K). Das *Inset* zeigt den Magnetowiderstand  $\Delta\rho/\rho_0 = [\rho(H) - \rho(H = 0)]/\rho(H = 0)$ ; vgl. [307,308].



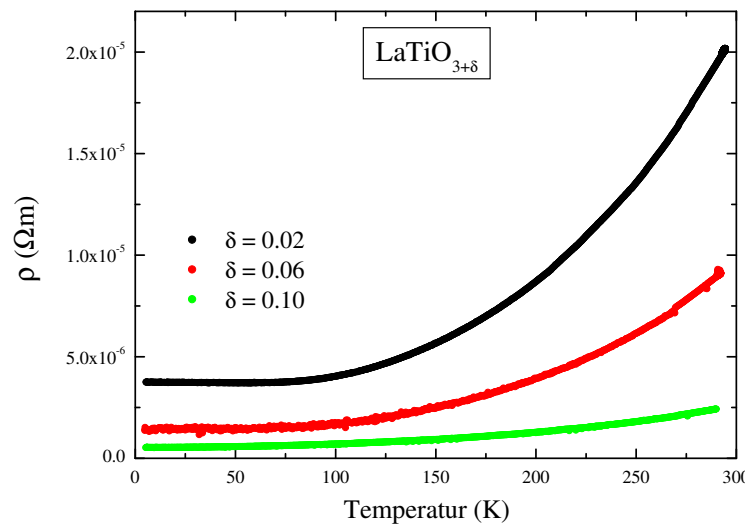
## A.2 Spezifischer Widerstand von $\text{LaTiO}_{3+\delta}$

### A.2.1 $\text{LaTiO}_{2.99}$



**Abbildung A.8:** Spezifischer Widerstand von  $\text{LaTiO}_{2.99}$  als Funktion der Temperatur im Nullfeld.

### A.2.2 $\text{LaTiO}_{3+\delta}$ mit $\delta = 0.02, 0.06, 0.1$



**Abbildung A.9:** Spezifischer Widerstand von  $\text{LaTiO}_{3+\delta}$  als Funktion der Temperatur im Nullfeld.



# Literaturverzeichnis

- [1] R. Berman. *Thermal conduction in solids*. Clarendon Press Oxford (1976).
- [2] J.M. Ziman. *Electrons and Phonons*. Oxford University Press (1960).
- [3] P.G. Klemens, H. Ehrenreich, F. Seitz und D. Turnbull. *Thermal Conductivity and Lattice Vibrational Modes in Solid State Physics*. Academic New York (1958).
- [4] G.A. Slack. *Solid State Physics*. Academic New York (1979).
- [5] L.D. Faddeev und L.A. Takhtajan. *Physics Lett. A* **85**, 375 (1981).
- [6] M. Schöbinger und R.J. Jelitto. *Z. Physik B* **43**, 199 (1981).
- [7] J.A.H.M. Buijs und W.J.M. de Jonge. *J. Phys. C – Solid State Phys.* **15**, 6631 (1982).
- [8] G.M. Wysin und P. Kumar. *Phys. Rev. B* **36**, 7063 (1987).
- [9] H.A.M. de Gronckel, W.J.M. de Jonge, K. Kopinga und L.F. Lemmens. *Phys. Rev. B* **44**, 4654 (1991).
- [10] S.N. Evangelou und S.J. Xiong. *J. Phys. – Condens. Matter* **8**, 1051 (1996).
- [11] F.D.M. Haldane. *Physics Lett. A* **93**, 464 (1983).
- [12] E.S. Sørensen und I. Affleck. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1633 (1993).
- [13] D.L. Huber und J.S. Semura. *Phys. Rev.* **182**, 602 (1969).
- [14] D.L. Huber, J.S. Semura und C.G. Windsor. *Phys. Rev.* **186**, 534 (1969).
- [15] T. Niemeijer und H.A.W. van Vianen. *Physics Lett. A* **34**, 401 (1971).
- [16] D.A. Krueger. *Phys. Rev. B* **3**, 2348 (1971).
- [17] A. Klümper und K. Sakai. *J. Phys. A* **35**, 2173 (2002).
- [18] J.V. Alvarez und C. Gros. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 77203 (2002).
- [19] J.V. Alvarez und C. Gros. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 156603 (2002).
- [20] J.V. Alvarez und C. Gros. *Phys. Rev. B* **66**, 94403 (2002).
- [21] K. Saito und S. Miyashita. *J. Phys. Soc. Japan* **71**, 2485 (2002).
- [22] F. Heidrich-Meisner, A. Honecker, D.C. Cabra und W. Brenig. *Phys. Rev. B* **66**, 140406 (2002).
- [23] J. Benz, T. Fukui, A. Klümper und C. Scheeren. *cond-mat/0502516* (2005).
- [24] T. Sakai und S. Yamamoto. *J. Phys. Soc. Japan* **74 Suppl.**, 191 (2005).
- [25] E. Shimshoni, N. Andrei und A. Rosch. *Phys. Rev. B* **68**, 104401 (2003).
- [26] F. Heidrich-Meisner, A. Honecker, D.C. Cabra und W. Brenig. *Phys. Rev. B* **68**, 134436 (2003).
- [27] B.N. Narozhny, A.J. Millis und N. Andrei. *Phys. Rev. B* **58**, 2921 (1998).

- [28] X. Zotos. Phys. Rev. Lett. **82**, 1764 (1999).
- [29] X. Zotos. J. Phys. Soc. Japan **74 Suppl.**, 173 (2005).
- [30] A.V. Sologubenko, H.R. Ott, G. Dhalenne und A. Revcolevschi. Europhys. Lett. **62**, 540 (2003).
- [31] A.V. Sologubenko, K. Giannó, H.R. Ott, A. Vietkine und A. Revcolevschi. Phys. Rev. B **64**, 54412 (2001).
- [32] M. Takigawa, N. Motoyama, H. Eisaki und S. Uchida. Phys. Rev. Lett. **76**, 4612 (1996).
- [33] K.R. Thurber, A.W. Hunt, T. Imai und F.C. Chou. Phys. Rev. Lett. **87**, 247202 (2001).
- [34] O.P. Sushkov. Phys. Rev. B **60**, 14517 (1999).
- [35] B. Zeini. Dissertation, Universität zu Köln (1997).
- [36] C. Heß. Dissertation, Universität zu Köln (2002).
- [37] M. Hofmann. Dissertation, Universität zu Köln (2001).
- [38] A.A. Abrisokov. *Fundamentals of the Theory of Metals*. North-Holland (1988).
- [39] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenburg Verlag 12. Auflage (1999).
- [40] N.W. Ashcroft und N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing New York (1976).
- [41] A. Freimuth. Vorlesung: *Elektronische Transporteigenschaften von Festkörpern*.
- [42] R. Haase. *Thermodynamik der irreversiblen Prozesse*. Darmstadt (1963).
- [43] A. Freimuth, M. Gálffy, C. Hohn und B. Zeini. J. Low Temp. Phys. **95**, 383 (1994).
- [44] M. Gálffy. Dissertation, Universität zu Köln (1990).
- [45] H.S. Carslaw und J.C. Jaeger. *Conduction of Heat in Solids*. At the Clarendon Press Oxford (1959).
- [46] J.E. Parrot und A.D. Stuckes. *Thermal Conductivity of Solids*. Pion Limited London (1975).
- [47] E. Müller-Hartmann. Vorlesung: *Theoretische Festkörperphysik I*. (WS 1998/99).
- [48] O. Maldonado. Dissertation, Universität zu Köln (1993).
- [49] J. Callaway. *Quantum Theory of the Solid State*. Academic Press (1991).
- [50] J. Callaway. Phys. Rev. **113**, 1046 (1959).
- [51] J. Callaway und H.C. von Baeyer. Phys. Rev. **120**, 1149 (1960).
- [52] J. Callaway. Phys. Rev. **122**, 787 (1961).
- [53] H. Smith und H.H. Jensen. *Transport Phenomena*. At the Clarendon Press Oxford (1989).
- [54] J. Jäckle. *Einführung in die Transporttheorie*. Vieweg (1978).
- [55] H. Stern. J. Phys. Chem. Solids **26**, 153 (1965).
- [56] K. Kawasaki. Prog. Theor. Phys. **29**, 801 (1963).
- [57] J.E. Graebner, B. Golding und L.C. Allen. Phys. Rev. B **34**, 5696 (1986).
- [58] D.G. Cahill, S.K. Watson und R.O. Pohl. Phys. Rev. B **46**, 6131 (1992).

- [59] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky und W.T. Vetterling. *Numerical Recipes - the Art of Scientific Computing*. University Press Cambridge (1992).
- [60] R.P. Tye. *Thermal Conductivity*. London (1969).
- [61] R.D. Barnard. *Thermoelectricity in Metals and Alloys*. London (1972).
- [62] W. Nolting. *Quantentheorie des Magnetismus*. B. G. Teubner Stuttgart (1986).
- [63] B. Lüthi. J. Phys. Chem. Solids **23**, 35 (1962).
- [64] R.L. Douglass. Phys. Rev. **129**, 1132 (1963).
- [65] J.E. Rives, G.S. Dixon und D. Walton. J. Appl. Phys. **40**, 1555 (1969).
- [66] D. Walton, J.E. Rives und Q. Khalid. Phys. Rev. B **8**, 1210 (1973).
- [67] A.V. Sologubenko, K. Giannó, H.R. Ott, U. Ammerahl und A. Revcolevschi. Phys. Rev. Lett. **84**, 2714 (2000).
- [68] C. Hess, C. Baumann, U. Ammerahl, B. Büchner, F. Heidrich-Meisner, W. Brenig und A. Revcolevschi. Phys. Rev. B **64**, 184305 (2001).
- [69] A.V. Sologubenko, S.M. Kazakov, H.R. Ott, T. Asano und Y. Ajiro. Phys. Rev. B **68**, 94432 (2003).
- [70] M. Takigawa, T. Asano, Y. Ajiro, M. Mekata und Y.J. Uemura. Phys. Rev. Lett. **76**, 2173 (1996).
- [71] B.I. Halperin und P.C. Hohenberg. Phys. Rev. **188**, 898 (1969).
- [72] B. Zeini, A. Freimuth, B. Büchner, R. Gross, A.P. Kampf, M. Kläser und G. Müller-Vogt. Phys. Rev. Lett. **82**, 2175 (1999).
- [73] B. Grützmacher. Diplomarbeit, Universität zu Köln (1999).
- [74] K. Kordonis. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2000).
- [75] A.V. Sologubenko und H.R. Ott. *Energy transport in one-dimensional spin systems*. Kluwer Academic Publishers Dordrecht (2004).
- [76] H.A. Bethe. Z. Physik **71**, 205 (1931).
- [77] M. Takahashi. Prog. Theor. Phys. **50**, 1519 (1973).
- [78] A. Klümper und D.C. Johnston. Phys. Rev. Lett. **84**, 4701 (2000).
- [79] M.S. Windt. Dissertation, Universität zu Köln (2002).
- [80] N.A. Lurie, D.L. Huber und M. Blume. Phys. Rev. B **9**, 2171 (1974).
- [81] T.N. Tommet und D.L. Huber. Phys. Rev. B **11**, 450 (1975).
- [82] Z. Rácz. J. Stat. Phys. **101**, 273 (2000).
- [83] H. Castella, X. Zotos und P. Prelovšek. Phys. Rev. Lett. **74**, 972 (1995).
- [84] X. Zotos, F. Naef und P. Prelovšek. Phys. Rev. B **55**, 11029 (1997).
- [85] K. Saito, S. Takesue und S. Miyashita. Phys. Rev. E **54**, 2404 (1996).
- [86] H.A. Bethe. J. Phys. – Condens. Matter **10**, 183 (1998).
- [87] H.J. Mikeska und M. Steiner. Adv. in Phys. **40**, 191 (1991).
- [88] H. Kierspel. Dissertation, Universität zu Köln (1996).
- [89] K. Berggold. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2002).
- [90] C. Zobel. Dissertation, Universität zu Köln (2002).
- [91] N.F. Mott. *Metal-Insulator Transitions*. Taylor and Francis London (1990).

- [92] H. Okinaka, K. Kosuge und S. Kachi. Transactions of the Japan Institute of Metals **12(1)**, 44 (1971).
- [93] S. Kachi, K. Kosuge und H. Okinaka. J. of Solid State Chem. **12(1)**, 44 (1973).
- [94] J.G. Bednorz und K.A. Müller. Z. Physik B **64**, 189–193 (1986).
- [95] P.Y. Zavalij und M. Stanley Wittingham. Acta. Cryst. **B55**, 627 (1999).
- [96] Y. Ueda. Chem. Mater. **10**, 2653 (1998).
- [97] Y. Ueda. J. Phys. Soc. Japan **69 Suppl. B**, 149 (2000).
- [98] S. Miyahara, M. Troyer, D.C. Johnston und K. Ueda. J. Phys. Soc. Japan **67**, 3918 (1998).
- [99] B. Normand, K. Penc, M. Albrecht und F. Mila. Phys. Rev. B **56**, R5736 (1997).
- [100] F.D.M. Haldane. Phys. Rev. B **25**, 4925 (1982).
- [101] E. Dagotto und T.M. Rice. Science **271**, 618 (1996).
- [102] M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, K. Ishida und Y. Kitaoka. Phys. Rev. Lett. **73**, 3463 (1994).
- [103] R.J. Cava, T. Siegrist, B. Hessen, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr., B. Batlogg, H. Takagi, J.V. Waszczak, L.F. Schneemeyer und H.W. Zandbergen. Physica C **177**, 115 (1991).
- [104] M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Mori und K. Kinoshita. J. Phys. Soc. Japan **65**, 2764 (1996).
- [105] M. Isobe, Y. Ueda, K. Takizawa und T. Goto. J. Phys. Soc. Japan **67**, 755 (1998).
- [106] P. Millet, C. Satto, J. Bonvoisin, B. Normand, K. Penc, M. Albrecht und F. Mila. Phys. Rev. B **57**, 5005 (1998).
- [107] M. Onoda und A. Ohyama. J. Phys. – Condens. Matter **10**, 1229 (1998).
- [108] H.-J. Koo und M.-H. Whangbo. Sol. State Commun. **111**, 353 (1999).
- [109] M.A. Korotin, V.I. Anisimov, T. Saha-Dasgupta und I. Dasgupta. J. Phys. – Condens. Matter **12**, 113 (2000).
- [110] M.A. Korotin, I.S. Elfimov, V.I. Anisimov, M. Troyer und D.I. Khomskii. Phys. Rev. Lett. **83**, 1387 (1999).
- [111] M. Onoda und N. Nishiguchi. J. of Solid State Chem. **127**, 359 (1996).
- [112] H. Iwase, M. Isobe, Y. Ueda und H. Yasuoka. J. Phys. Soc. Japan **65**, 2397 (1996).
- [113] T. Ohama, M. Isobe und Y. Ueda. J. Phys. Soc. Japan **69**, 1574 (2000).
- [114] B.B. Beard und U.-J. Wiese. Phys. Rev. Lett. **77**, 5130 (1996).
- [115] U. Löw. *Unveröffentlichte Daten*.
- [116] M. Markina, A. Vasil’ev, J. Mueller, M. Lang, K. Kordonis, T. Lorenz, M. Isobe und Y. Ueda. J. Magn. Magn. Mat. **258-259**, 398 (2003).
- [117] K. Waltersson und B. Forslund. Acta. Cryst. **B33**, 789 (1977).
- [118] G.S. Uhrig und B. Normand. Phys. Rev. B **63**, 134418 (2001).
- [119] A.W. Garrett, S.E. Nagler, D.A. Tennant, B.C. Sales und T. Barnes. Phys. Rev. Lett. **79**, 745 (1997).
- [120] M. Isobe und Y. Ueda. J. Phys. Soc. Japan **65**, 3142 (1996).
- [121] R.L. Carlin. *Magnetochemistry*. Springer-Verlag Berlin (1986).

- [122] R. Valentí und T. Saha-Dasgupta. Phys. Rev. B **65**, 144445 (2002).
- [123] M. Hase, I. Terasaki und K. Uchinokura. Phys. Rev. Lett. **70**, 3651 (1993).
- [124] A. Seidel, C.A. Marianetti, F.C. Chou, G. Ceder und P.A. Lee. Phys. Rev. B **67**, 20405 (2003).
- [125] A. Seidel und P.A. Lee. Phys. Rev. B **69**, 94419 (2004).
- [126] V. Kataev, J. Baier, A. Möller, L. Jongen, G. Meyer und A. Freimuth. Phys. Rev. B **68**, 140405 (2003).
- [127] R. Rückamp, J. Baier, M. Kriener, M.W. Haverkort, T. Lorenz, G.S. Uhrig, L. Jongen, A. Möller, G. Meyer und M. Grüninger. Phys. Rev. Lett. **95**, 97203 (2006).
- [128] A. Carpy und J. Galy. Acta. Cryst. **B31**, 1481 (1975).
- [129] H. Smolinski, C. Gros, W. Weber, U. Peuchert, G. Roth, M. Weiden und C. Geibel. Phys. Rev. Lett. **80**, 5164 (1998).
- [130] M. Onoda und T. Kagami. J. Phys. – Condens. Matter **11**, 3475 (1999).
- [131] M. Pouchard, A. Casatol, J. Galy und P. Hagenmuller. Bull. Soc. Chim. France **11**, 4343 (1967).
- [132] Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi, K. Kato und Y. Matsui. J. of Solid State Chem. **89**, 130 (1990).
- [133] J.-M. Savariault, J.-L. Parise, D. Ballivet-Tkatchenko und J. Galy. J. of Solid State Chem. **122**, 1 (1996).
- [134] G. Obermeier. Dissertation, Universität Augsburg (2003).
- [135] M. Isobe und Y. Ueda. J. Phys. Soc. Japan **65**, 1178 (1996).
- [136] M. Isobe und Y. Ueda. J. of Alloys and Compounds **262-263**, 180 (1997).
- [137] Y. Fujii, H. Nakao, T. Yosihama, M. Nishi, K. Nakajima, K. Kakurai, M. Isobe, Y. Ueda und H. Sawa. J. Phys. Soc. Japan **66**, 326 (1997).
- [138] P. Fertey, M. Poirier, M. Castonguay, J. Jegoudez und A. Revcolevschi. Phys. Rev. B **57**, 13698 (1998).
- [139] W. Schnelle, Yu. Grin und R.K. Kremer. Phys. Rev. B **59**, 73 (1999).
- [140] S.G. Bompadre, A.F. Hebard, V.N. Kotov, D. Hall, G. Maris, J. Baas und T.T.M. Palstra. Phys. Rev. B **61**, 13321 (2000).
- [141] L.N. Bulaevskii, A.I. Buzdin und D.I. Khomskii. Sol. State Commun. **27**, 5 (1978).
- [142] M.C. Cross. Phys. Rev. B **20**, 4606 (1979).
- [143] M. Köppen, D. Pankert, R. Hauptmann, M. Lang, M. Weiden, C. Geibel und F. Steglich. Phys. Rev. B **57**, 8466 (1998).
- [144] A.N. Vasil'ev, A.I. Smirnov, M. Isobe und Y. Ueda. Phys. Rev. B **56**, 5065 (1997).
- [145] T. Ohama, M. Isobe, H. Yasuoka und Y. Ueda. J. Phys. Soc. Japan **66**, 545 (1997).
- [146] T. Ohama, H. Yasuoka, M. Isobe und Y. Ueda. Phys. Rev. B **59**, 3299 (1999).
- [147] J. Hemberger, M. Lohmann, M. Nicklas, A. Loidl, M. Klemm, G. Obermeier und S. Horn. Europhys. Lett. **42**, 661 (1998).
- [148] A.N. Vasil'ev, V.V. Pryadun, D.I. Khomskii, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, M. Isobe und Y. Ueda. Phys. Rev. Lett. **81**, 1949 (1998).
- [149] Y. Ando, J. Takeya, D.L. Sisson, S.G. Doettinger, I. Tanaka, R.S. Feigelson und A. Kapitulnik. Phys. Rev. B **58**, 2913 (1998).

- [150] M. Hofmann, T. Lorenz, A. Freimuth, G.S. Uhrig, H. Kageyama, Y. Ueda, G. Dhalenne und A. Revcolevschi. *Physica B* **312**, 597 (2002).
- [151] B. Salce, L. Devoille, R. Calemczuk, A.I. Buzdin, G. Dhalenne und A. Revcolevschi. *Physics Lett. A* **245**, 127 (1998).
- [152] A. Meetsma, J.L. de Boer, A. Damascelli, J. Jegoudez, A. Revcolevschi und T.T.M. Palstra. *Acta. Cryst. C* **54**, 1558 (1998).
- [153] J. Lüdecke, A. Jobst, S. van Smaalen, E. Morr , C. Geibel und H.-G. Krane. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3633 (1999).
- [154] J.L. de Boer, A. Meetsma, J. Baas und T.T.M. Palstra. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3962 (2000).
- [155] H. Nakao, K. Ohwada, N. Takesue, Y. Fujii, M. Isobe, Y. Ueda, M. von Zimmermann, J.P. Hill, D. Gibbs, J.C. Woicik, I. Koyama und Y. Murakami. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4349 (2000).
- [156] T. Ohama, A. Goto, T. Shimizu, E. Ninomiya, H. Sawa, M. Isobe und Y. Ueda. *J. Phys. Soc. Japan* **69**, 2751 (2000).
- [157] H. Seo und H. Fukuyama. *J. Phys. Soc. Japan* **67**, 2602 (1998).
- [158] M.V. Mostovoy und D.I. Khomskii. *Sol. State Commun.* **113**, 159 (2000).
- [159] P. Thalmeier und P. Fulde. *Europhys. Lett.* **44**, 242 (1998).
- [160] S. Nishimoto und Y. Ohta. *J. Phys. Soc. Japan* **67**, 3679 (1998).
- [161] N. Suaud und M.-B. Lepetit. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 56405 (2002).
- [162] H. Sawa, E. Ninomiya, T. Ohama, H. Nakao, K. Ohwada, Y. Murakami, Y. Fujii, Y. Noda, M. Isobe und Y. Ueda. *J. Phys. Soc. Japan* **71**, 385 (2002).
- [163] H. Sawa, Y. Wakabayashi, E. Ninomiya, T. Ohama, H. Nakao, Y. Murakami, K. Ohwada, Y. Fujii, Y. Noda, M. Isobe und Y. Ueda. *Physica B* **329-333**, 878 (2003).
- [164] K. Ohwada, Y. Fujii, Y. Katsuki, J. Muraoka, H. Nakao, Y. Murakami, H. Sawa, E. Ninomiya, M. Isobe und Y. Ueda. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 106401 (2005).
- [165] K. Ohwada, H. Nakao, H. Nakatogawa, N. Takesue, Y. Fujii, M. Isobe, Y. Ueda, Y. Wakabayashi und Y. Murakami. *J. Phys. Soc. Japan* **69**, 639 (2000).
- [166] K. Ohwada, Y. Fujii, N. Takesue, M. Isobe, Y. Ueda, H. Nakao, Y. Wakabayashi, Y. Murakami, K. Ito, Y. Amemiya, H. Fujihisa, K. Aoki, T. Shobu, Y. Noda und N. Ikeda. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 86402 (2001).
- [167] P. Bak und J. von Boehm. *Phys. Rev. B* **21**, 5297 (1980).
- [168] K. Ohwada, Y. Fujii, H. Nakao, Y. Murakami, M. Isobe und Y. Ueda. *Mod. Phys. Lett. B* **20**, 199 (2006).
- [169] Z.S. Popovi  und F.R. Vukajlovi . *Phys. Rev. B* **59**, 5333 (1999).
- [170] A.N. Yaresko, V.N. Antonov, H. Eschrig, P. Thalmeier und P. Fulde. *Phys. Rev. B* **62**, 15538 (2000).
- [171] S. Nishimoto und Y. Ohta. *J. Phys. Soc. Japan* **67**, 4010 (1998).
- [172] P. Horsch und F. Mack. *The European Phys. J. B* **5**, 367 (1998).
- [173] A. H bsch, C. Waidacher und K.W. Becker. *Phys. Rev. B* **64**, 241103 (2001).
- [174] M.V. Mostovoy, D.I. Khomskii und J. Knoester. *Phys. Rev. B* **65**, 64412 (2002).
- [175] L. Hozoi, S. Nishimoto und A. Yamasaki. *Phys. Rev. B* **72**, 195117 (2005).



- [176] A. Damascelli, C. Presura und D. van der Marel. Phys. Rev. B **61**, 2535 (2000).
- [177] M.V. Eremin, D.V. Zakharov, R.M. Eremina, J. Deisenhofer, H.A. Krug von Nidda, G. Obermeier, S. Horn und A. Loidl. Phys. Rev. Lett. **96**, 27209 (2006).
- [178] N. Hollmann. *Unveröffentlichte Messungen*.
- [179] A.N. Vasil'ev, V.I. Marchenko, A.I. Smirnov, S.S. Sosin, H. Yamada und Y. Ueda. Phys. Rev. B **64**, 174403 (2001).
- [180] B. Scrosati. Electrochimica Acta **45**, 2461 (2000).
- [181] T Ohzuku und A. Ueda. Solid State Ionics **69**, 201 (1994).
- [182] B.B. Owens, S. Passerini und W.H. Smyrl. Electrochimica Acta **45**, 215 (1999).
- [183] J.O. Besenhard und M. Winter. Chem. Phys. Chem. **3**, 155 (2002).
- [184] P.L. Moss, R. Fu, G. Au, E.J. Plichta, Y. Xin und J.P. Zheng. Journal of Power Sources **124**, 261 (2003).
- [185] J.P. Zheng, P.L. Moss, R. Fu, Z. Ma, Y. Xin, G. Au und E.J. Plichta. Journal of Power Sources **146**, 753 (2005).
- [186] K. Nikolowski. Praktikumsversuch: *Wiederaufladbare Lithium-Batterien*. TU Darmstadt.
- [187] C. Delmas, S. Br  thes und M. M  n  trier. Journal of Power Sources **34**, 113 (1991).
- [188] C. Delmas, H. Cognac-Auradou, J.M. Cocciantelli, M. M  n  trier und J.P. Doumerc. Solid State Ionics **69**, 257 (1994).
- [189] J. Galy und A. Hardy. Acta. Cryst. **19**, 432 (1965).
- [190] A. Hardy, J. Galy, A. Casalot und M. Pouchard. Bull. Soc. Chim. Fr. Seite 1056 (1965).
- [191] A. Hardy, J. Galy, A. Casalot und M. Pouchard. Rev. Chim. Miner. **8**, 509 (1971).
- [192] D.W. Murphy, P.A. Christian, F.J. Disalvo und J.V. Waszczak. Inorg. Chem. **18**, 2800 (1979).
- [193] P.G. Dickens, S.J. French, A.T. Hight und M.F. Pye. Mat. Res. Bull. **14**, 1295 (1979).
- [194] J.M. Cocciantelli, J.P. Doumerc, M. Pouchard, M. Broussely und J. Labat. Journal of Power Sources **34**, 103 (1991).
- [195] J. Galy. J. of Solid State Chem. **100**, 229 (1992).
- [196] C. Satto, P. Sciau, E. Dooryhee, J. Galy und P. Millet. J. of Solid State Chem. **146**, 103 (1999).
- [197] D.N. Anderson und R.D. Willett. Acta. Cryst. B **27**, 1476 (1971).
- [198] N. Fujiwara, H. Yasuoka, M. Isobe und Y. Ueda. Phys. Rev. B **58**, 11134 (1998).
- [199] Y. Takeo, T. Yosihama, M. Nishi, K. Nakajima, K. Kakurai, M. Isobe und Y. Ueda. J. Phys. Chem. Solids **60**, 1145 (1999).
- [200] N. Fujiwara, H. Yasuoka, M. Isobe und Y. Ueda. Phys. Rev. B **55**, 11945 (1997).
- [201] J.C. Bonner und M.E. Fisher. Phys. Rev. **135**, A640 (1964).
- [202] W.E. Hatfield. J. Appl. Phys. **52**, 1985 (1981).
- [203] M.J. Konstantinovi  , J. Dong, M.E. Ziaei, B.P. Clayman, J.C. Irwin, K. Yakushi, M. Isobe und Y. Ueda. Phys. Rev. B **63**, 121102 (2001).

- [204] R. Valentí, T. Saha-Dasgupta, J.V. Alvarez, K. Požgajčić und C. Gros. Phys. Rev. Lett. **86**, 5381 (2001).
- [205] F. Becca, F. Mila und D. Poilblanc. Phys. Rev. Lett. **91**, 67202 (2003).
- [206] D.C. Johnston, R.K. Kremer, M. Troyer, X. Wang, A. Klümper, S.L. Bud'ko, A.F. Panchula und P.C. Canfield. Phys. Rev. B **61**, 9558 (2000).
- [207] T. Yamauchi, Y. Ueda und N. Môri. Phys. Rev. Lett. **89**, 57002 (2002).
- [208] T. Yamauchi, M. Isobe und Y. Ueda. Sol. State Sciences **7**, 874 (2005).
- [209] Y. Ueda, M. Isobe und T. Yamauchi. J. Phys. Chem. Solids **63**, 951 (2002).
- [210] A.D. Wadsley. Acta. Cryst. **8**, 695 (1955).
- [211] T.N. Khamaganova und V.K. Trunov. Russian Journal of Inorganic Chemistry **34**, 164 (1989).
- [212] K. Maruyama und H. Nagasawa. J. Phys. Soc. Japan **48**, 2159 (1980).
- [213] M. Onoda, T. Takahashi und H. Nagasawa. phys. stat. sol. (b) **109**, 793 (1982).
- [214] M. Itoh, N. Akimoto, H. Yamada, M. Isobe und Y. Ueda. J. Phys. Soc. Japan **69 Suppl. B**, 155 (2000).
- [215] M. Itoh, N. Akimoto, H. Yamada, M. Isobe und Y. Ueda. J. Phys. Chem. Solids **62**, 351 (2001).
- [216] M. Itoh, N. Akimoto, H. Yamada, M. Isobe und Y. Ueda. Journal de Physique Lettres **39**, L343 (1978).
- [217] H. Yamada und Y. Ueda. J. Phys. Soc. Japan **68**, 2735 (1999).
- [218] J.-I. Yamaura, M. Isobe, H. Yamada, T. Yamauchi und Y. Ueda. J. Phys. Chem. Solids **63**, 957 (2002).
- [219] Y. Ueda, H. Yamada, M. Isobe und T. Yamauchi. J. of Alloys and Compounds **317-318**, 109 (2001).
- [220] S. Nagai, M. Nishi, K. Kakurai, Y. Oohara, H. Yoshizawa, H. Kimura, Y. Noda, B. Grenier, T. Yamauchi, J.-I. Yamaura, M. Isobe, Y. Ueda und K. Hirota. J. Phys. Soc. Japan **74**, 1297 (2005).
- [221] M. Markina, K. Klimov, A.N. Vasiliev, A. Freimuth, K. Kordonis, M. Kriener, T. Lorenz, T. Yamauchi und Y. Ueda. Sov. Phys. JETP **79**, 542 (2004).
- [222] I. Dzyaloshinski. J. Phys. Chem. Solids **4**, 241 (1958).
- [223] T. Moriya. Phys. Rev. **120**, 91 (1960).
- [224] D. Jerome. *Organic Conductors*. Marcel Dekker New York (1994).
- [225] D. Jaccard, K. Behnia und J. Sierro. Physics Lett. A **163**, 475 (1992).
- [226] S.S. Saxena, P. Agarwal, K. Ahilan, F.M. Grosche, R.K.W. Haselwimmer, M.J. Steiner, E. Pugh, I.R. Walker, S.R. Julian, P. Monthoux, G.G. Lonzarich, A. Huxley, I. Sheikin, D. Braithwaite und J. Flouquet. Nature **406**, 587 (2000).
- [227] S. Nishimoto und Y. Ohta. J. Phys. Chem. Solids **70**, 309 (2001).
- [228] M. Heinrich, H.A. Krug von Nidda, R.M. Eremina, A. Loidl, Ch. Helbig, G. Obermeier und S. Horn. Phys. Rev. Lett. **93**, 116402 (2004).
- [229] C. Presura, M. Popinciuc, P.H.M. van Loosdrecht, D. van der Marel, M. Mostovoy, T. Yamauchi und Y. Ueda. Phys. Rev. Lett. **90**, 26402 (2003).
- [230] K. Okazaki, A. Fujimori, T. Yamauchi und Y. Ueda. Phys. Rev. B **69**, 140506 (2004).

- [231] T. Suzuki, I. Yamauchi, M. Itoh, T. Yamauchi und Y. Ueda. Phys. Rev. B **73**, 224421 (2006).
- [232] M.-L. Doublet und M.-B. Lepetit. Phys. Rev. B **71**, 75119 (2005).
- [233] W.-D. Stein. *Unveröffentlichte Messungen*.
- [234] K.M. Kojima, Y. Fudamoto, M. Larkin, G.M. Luke, J. Merrin, B. Nachumi, Y.J. Uemura, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, K. Yamada, Y. Endoh, S. Hosoya, B.J. Sternlieb und G. Shirane. Phys. Rev. Lett. **78**, 1787 (1997).
- [235] N. Motoyama, H. Eisaki und S. Uchida. Phys. Rev. Lett. **76**, 3212 (1996).
- [236] T. Ami, M.K. Crawford, R.L. Harlow, Z.R. Wang, D.C. Johnston, Q. Huang und R.W. Erwin. Phys. Rev. B **51**, 5994 (1995).
- [237] Y. Mizuno, T. Tohyama, S. Maekawa, T. Osafune, N. Motoyama, H. Eisaki und S. Uchida. Phys. Rev. B **57**, 5326 (1998).
- [238] F. Sapiña, J. Rodríguez-Carvajal, M.J. Sanchis, R. Ibáñez, A. Beltrán und D. Beltrán. Sol. State Commun. **74**, 779 (1990).
- [239] H.F. Fong, B. Keimer, J.W. Lynn, A. Hayashi und R.J. Cava. Phys. Rev. B **59**, 6873 (1999).
- [240] E.M.L. Chung, G.J. McIntyre, D.McK. Paul, G. Balakrishnan und M.R. Lees. Phys. Rev. B **68**, 144410 (2003).
- [241] R.A. Erickson. Phys. Rev. **85**, 745 (1952).
- [242] A. Yoshimori. J. Phys. Chem. Solids **14**, 807 (1959).
- [243] C.K. Majumdar und D.K. Ghosh. J. Math. Phys. **10**, 1388 (1969).
- [244] B.S. Shastri und B. Sutherland. Phys. Rev. Lett. **47**, 964 (1981).
- [245] K. Okamoto und K. Nomura. Physics Lett. A **169**, 433 (1992).
- [246] S.R. White und I. Affleck. Phys. Rev. B **54**, 9862 (1996).
- [247] A.A. Aligia, C.D. Batista und F.H.L. Eßler. Phys. Rev. B **62**, 3259 (2000).
- [248] T. Tonegawa und I. Harada. J. Phys. Chem. Solids **56**, 2153 (1987).
- [249] R. Chitra, S. Pati, H.R. Krishnamurthy, D. Sen und S. Ramasesha. Phys. Rev. B **52**, 6581 (1995).
- [250] A.M. Vorotynov, A.I. Pankrats, G.A. Petrakovskii, K.A. Sablina, W. Paszkowicz und H. Szymczak. Sov. Phys. JETP **86**, 1020 (1998).
- [251] A.M. Vorotynov, A.I. Pankrats, G.A. Petrakovskii, O.V. Vorotina und H. Szymczak. J. Magn. Magn. Mat. **188**, 233 (1998).
- [252] F.C. Fritschij, H.B. Bromma und R. Berger. Sol. State Commun. **107**, 719 (1998).
- [253] D.A. Zatsepin, V.R. Galakhov, M.A. Korotin, V.V. Fedorenko, E.Z. Kurmaev, S. Bartkowski, M. Neumann und R. Berger. Phys. Rev. B **57**, 4377 (1998).
- [254] S. Zvyagin, G. Cao, Y. Xin, S. McCall, T. Caldwell, W. Moulton, L.-C. Brunel, A. Angerhofer und J.E. Crow. Phys. Rev. B **66**, 64424 (2002).
- [255] B. Roessli, U. Staub, A. Amato, D. Herlach, P. Pattison, K. Sablina und G.A. Petrakovskii. Physica B **296**, 306 (2001).
- [256] S.J. Hibble, J. Köhler, A. Simon und S. Paider. J. of Solid State Chem. **88**, 534 (1990).
- [257] R. Berger. J. Less Common Metals **169**, 33 (1991).

- [258] R. Berger, A. Meetsma und S. van Smaalen. J. Less Common Metals **175**, 119 (1991).
- [259] R. Berger, P. Önnnerud und R. Tellgren. J. of Alloys and Compounds **184**, 315 (1992).
- [260] T. Masuda, A. Zheludev, A. Bush, M. Markina und A. Vasil'ev. Phys. Rev. Lett. **92**, 177201 (2004).
- [261] A.A. Gippius, E.N. Morozova, A.S. Moskvina, A.V. Zalesky, A.A. Bush, M. Baenitz, H. Rosner und S.-L. Drechsler. Phys. Rev. B **70**, 20406 (2004).
- [262] K.-Y. Choi, S.A. Zvyagin, G. Cao und P. Lemmens. Phys. Rev. B **69**, 104421 (2004).
- [263] M. Boehm, S. Coad, B. Roessli, A. Zheludev, M. Zolliker, P. Böni, D. McK. Paul, H. Eisaki, N. Motoyama und S. Uchida. Europhys. Lett. **43**, 77 (1998).
- [264] S.-L. Drechsler, J. Málek, J. Richter, A.S. Moskvina, A.A. Gippius und H. Rosner. Phys. Rev. Lett. **94**, 39705 (2005).
- [265] L. Capogna, M. Mayr, P. Horsch, M. Raichle, R.K. Kremer, M. Sofin, A. Maljuk, M. Jansen und B. Keimer. Phys. Rev. B **71**, 140402 (2005).
- [266] A. Bühler, N. Elstner und G.S. Uhrig. The European Phys. J. B **16**, 475 (2000).
- [267] T. Masuda, A. Zheludev, B. Roessli, A. Bush, M. Markina und A. Vasil'ev. Phys. Rev. B **72**, 14405 (2005).
- [268] T. Nagamiya. *Solid State Physics*. Academic Press New York (1967).
- [269] F.D.M. Haldane. Phys. Rev. Lett. **50**, 1153 (1983).
- [270] F.D.M. Haldane. J. Appl. Phys. **57**, 3359 (1985).
- [271] I. Affleck, T. Kennedy, E.H. Lieb und H. Tasaki. Phys. Rev. Lett. **59**, 799 (1987).
- [272] J. Karadamoglou und X. Zotos. Phys. Rev. Lett. **93**, 177203 (2004).
- [273] K. Kudo, S. Ishikawa, T. Noji, T. Adachi, Y. Koike, K. Maki, S. Tsuji und K. Kumagai. J. Phys. Soc. Japan **70**, 437 (2001).
- [274] S. Brehmer, A.K. Kolezhuk, H.-J. Mikeska und U. Neugebauer. J. Phys. – Condens. Matter **10**, 1103 (1998).
- [275] C. Payen, E. Janod, K. Schoumacker, C.D. Batista, K. Hallberg und A.A. Aligia. Phys. Rev. B **62**, 2998 (1990).
- [276] E. García-Matres, J.L. Martínez, J. Rodríguez-Carvajal, J.A. Alonso, A. Salinas-Sánchez und R. Saez-Puche. Sol. State Chem. **103**, 322 (1993).
- [277] G. Xu, J.F. DiTusa, T. Ito, K. Oka, H. Takagi, C. Broholm und G. Aeppli. Phys. Rev. B **54**, 6827 (1996).
- [278] T. Sakaguchi, K. Kakurai, T. Yokoo und J. Akimitsu. J. Phys. Soc. Japan **65**, 3025 (1996).
- [279] J. Darriet und L.P. Regnault. Sol. State Commun. **86**, 409 (1993).
- [280] B. Batlogg, S.-W. Cheong und L.W. Rupp Jr. Physica B **194-196**, 173 (1994).
- [281] T. Yokoo, T. Sakaguchi, K. Kakurai und J. Akimitsu. J. Phys. Soc. Japan **64**, 3651 (1995).
- [282] P.E. Sulewski und S.-W. Cheong. Phys. Rev. B **50**, 551 (1994).
- [283] C. Hanebeck. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2002).
- [284] L. Winkeler. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (1997).

- [285] F.-X. Lannuzel, E. Janod, C. Payen, B. Corraze, D. Braithwaite und O. Chauvet. Phys. Rev. B **70**, 155111 (2004).
- [286] J.F. DiTusa, S-W. Cheong, J.-H. Park, G. Aeppli, C. Broholm und C.T. Chen. Phys. Rev. Lett. **73**, 1857 (1994).
- [287] K. Maiti und D.D. Sarma. Phys. Rev. B **58**, 9746 (1998).
- [288] M. Hofmann, T. Lorenz, K. Berggold, M. Grüninger, A. Freimuth, G.S. Uhrig und E. Brück. Phys. Rev. B **67**, 184502 (2003).
- [289] Y. Nakamura, S. Uchida, T. Kimura, N. Motohira, K. Kishio, K. Kitazawa, T. Arima und Y. Tokura. Physica C **185-189**, 1409 (1991).
- [290] C. Hess, B. Büchner und U. Ammerahl, L. Colonescu, F. Heidrich-Meisner, W. Brenig und A. Revcolevschi. Phys. Rev. Lett. **90**, 197002 (2003).
- [291] B.C. Sales, M.D. Lumsden, S.E. Nagler, D. Mandrus und R. Jin. Phys. Rev. Lett. **88**, 95901 (2002).
- [292] J.-Q. Yan, J.-S. Zhou und J.B. Goodenough. Phys. Rev. B **68**, 104520 (2003).
- [293] R. Jin, Y. Onose, Y. Tokura, D. Mandrus, P. Dai und B.C. Sales. Phys. Rev. Lett. **91**, 146601 (2003).
- [294] K. Berggold, T. Lorenz, J. Baier, M. Kriener, D. Senff, H. Roth, A. Severing, H. Hartmann, A. Freimuth, S. Barilo und F. Nakamura. Phys. Rev. B **73**, 104430 (2006).
- [295] P. Ribeiro, C. Hess, P. Reutler, G. Roth und B. Büchner. J. Magn. Magn. Mat. **290-291**, 334 (2005).
- [296] M. Hofmann, T. Lorenz, G.S. Uhrig, H. Kierspel, O. Zabara, A. Freimuth, H. Kageyama und Y. Ueda. Phys. Rev. Lett. **87**, 47202 (2001).
- [297] A.N. Vasil'ev, M.M. Markina, A.V. Inyushkin und H. Kageyama. Sov. Phys. JETP **73**, 633 (2001).
- [298] C. Hess und B. Büchner. The European Phys. J. B **38**, 37 (2004).
- [299] A.P. Ramirez, S-W. Cheong und M.L. Kaplan. Phys. Rev. Lett. **72**, 3108 (1994).
- [300] Th. Jolicoeur und O. Golinelli. Phys. Rev. B **50**, 9265 (1994).
- [301] T. Jolicoeur. *Unveröffentlichte Daten*.
- [302] K. Nomura und M. Yamada. Phys. Rev. B **43**, 8217 (1991).
- [303] Y.J. Kim, M. Greven, U.-J. Wiese und R.J. Birgeneau. The European Phys. J. B **4**, 291 (1998).
- [304] J. Das, A.V. Mahajan, J. Bobroff, H. Alloul, F. Alet und E.S. Sørensen. Phys. Rev. B **69**, 144404 (2004).
- [305] S. Jodlauk. *Unveröffentlichte Messungen*.
- [306] E. Orignac, R. Chitra und R. Citro. Phys. Rev. B **67**, 134426 (2003).
- [307] H. Hartmann, K. Berggold, S. Jodlauk, I. Klassen, K. Kordonis, T. Fickenscher, R. Pöttgen, A. Freimuth und T. Lorenz. J. Phys. – Condens. Matter **17**, 7731 (2005).
- [308] H. Hartmann. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2005).



# Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. A. Freimuth bedanken, dass er mir diese interessante Doktorarbeit ermöglicht hat.

Mein Dank gilt auch Prof. Dr. L. Bohatý und Prof. Dr. J. Mydosh für die Übernahme der Position des zweiten und dritten Berichterstatters. Bei Prof. Dr. J. Mydosh möchte ich mich ganz besonders für sein großes Interesse an meiner Doktorarbeit in der Zeit, in der Prof. Dr. A. Freimuth unser Institut verlassen hatte, bedanken.

Ein besonderer Dank gilt auch meinem Betreuer Dr. T. Lorenz für die freundschaftliche Zusammenarbeit, für die zahlreichen Diskussionen und für seine Mühe beim Korrekturlesen.

Ganz besonders möchte ich mich bei Dr. A. V. Sologubenko bedanken. Seine stetige Diskussionsbereitschaft und seine Art Probleme zu bewältigen ist bemerkenswert. Er hatte auf jede Frage eine Antwort, und wenn nicht, was selten der Fall war, gab er immer gezielte Literaturhinweise, die zur Lösung des Problems führten. Ich danke ihm auch sehr herzlich für das sehr detaillierte Korrekturlesen meiner Arbeit.

Prof. Dr. D. Khomskii und Prof. Dr. M. Mostovoy danke ich herzlich für ihre ständigen Bereitschaft mir komplizierte theoretische Aussagen diverser Veröffentlichungen zu erläutern.

Bei Priv. Doz. Dr. U. Löw möchte ich mich für ihre schnellen und vor allem sehr gründlichen Berechnungen der spezifischen Wärme diversen Vanadate (und von  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$ ) herzlich bedanken.

Ein großes Dankeschön geht auch an Prof. Dr. S.-W. Cheong, Prof. Dr. A. N. Vasil'ev, Prof. Dr. T. Yamauchi und Prof. Dr. M. Isobe für die Versorgung mit exzellenten Poly- und Einkristallen.

Dr. Maria Markina danke ich für die lustige Zeit im Labor und die diversen Geschenke aus Russland.

Den Mitgliedern unserer Kontaktiergruppe (Kai Berggold, Eva Rose, Ina Klassen, Niko Johannsen, Abdelaziz El Filali, ...) möchte ich ganz herzlich für die gute Zusammenarbeit danken.

Das Büro teilte ich während der meisten Zeit meiner Arbeit mit Dr. Markus Kriener, Thomas Möller und Alexander Gößling. Ihnen danke ich für die nette Atmosphäre am Arbeitsplatz und die vielen Diskussionen, physikalischer Natur oder nicht, die mir leider in der Zeit des eigentlichen Verfassens der Doktorarbeit zu laut geworden sind, so dass ich umziehen musste.

Prof. Dr. M. Braden bin ich für den Platz im Büro 208, wo ich meine Arbeit in Ruhe schreiben konnte, sehr dankbar.

Meinen ehemaligen (Matthias Haider und Torsten Schäffer) und aktuellen (Thomas Finger) Zimmergenossen im Raum 208 danke ich für das hervorragende Arbeitsklima, Dartspielen, Kickern, die unzähligen Maxi-Kings und die ein Liter-Flasche des köstlichen Schumacher-Altbiers.

Dem Neutronenstreuungsteam (Daniel Senff, Paul Steffens, Wolf-Dieter Stein, Olaf Schumann, Matthias Cwik, Alexander Komarek und Thomas Finger) danke ich für die Tischtennis-Turniere, die Gummibärchen, die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen und das Verschaffen von unzähligen Papers aus der Paperdatenbank von Saclay (Frankreich).

Sven Jodlauk und Nils Hollmann danke ich für die Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der spezifischen Wärme.

Dr. Markus Kriener und Jens Rohrkamp waren jeweils zu Beginn und am Ende des Verfassens der Arbeit immer eine große Hilfe bezüglich L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X-Problemen. Vielen Dank!

Dr. H. Kierspel danke ich für die gute Zusammenarbeit im Rahmen des Anfängerpraktikums und für die Versorgung mit Helium.

Dr. Ralf Müller danke ich für das Privileg seine Haribo-Vorräte mitzunutzen, für seinen unverwüstlichen Humor und die vielen Diskussionen, nicht nur über Fussball (EM 2004, WM 2006, ...).

Mohammed Benomar danke ich für die Versorgung mit exotischen Früchten (Ananas, Mangos, ...).

Holger Roth danke ich für diverse Diskussionen, wobei die meisten nicht physikalischen Inhalts waren (Welcome to the jungle!) und für die Beach-Volleyball-Turniere.

Bei Christina Hilgers möchte ich mich herzlich für das sorgfältige Korrigieren des Abstracts bedanken.

Unseren Sekretärinnen Carmen Handels, Dr. Andrea Severing und Beate Neugebauer sowie unserer Fotografin Inge Simons und unserer physikalisch-technischen Assistentin Susanne Heijligen danke ich für die schnelle Bewältigung von Problemen jeglicher Art und vor allem für ihre gute Laune.

Bei den Mitgliedern unserer Elektronik- und Mechanikwerkstatt möchte ich mich für die schnelle Erledigung von Aufträgen und die Verbreitung von guter Stimmung (nicht nur bei den diversen Feiern) recht herzlich bedanken.

Allen weiteren Mitgliedern des II. Physikalischen Instituts, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und hier nicht namentlich erwähnt wurden, sei ebenfalls gedankt.

Bei den ehemaligen Mitgliedern (Dr. Thomas Zabel, Dr. Bingfan Ni, Dr. Hamid Zarekolsaraki, Dr. Marco Windt und Dr. Roman Lengsdorf) unseres Instituts möchte ich mich für die schöne Zeit (Blues-session im Labor, AOE (Elefanten in mein Dorf!), Jenny mit dem Hähnchen und Corinna (oder so ähnlich) mit der Telefonkarte, Inline-Skates, gutes Wetter und Pyjama-Party in Regensburg) bedanken.

Valentin Segl danke ich ganz herzlich für das sehr detaillierte Korrekturlesen meiner Arbeit. Meinen Freundinnen und Freunden außerhalb des Instituts danke ich für die nötige Ablenkung vom Reich der eindimensionalen Spinsysteme.

Meinen Eltern und meinem Bruder gilt der größte Dank, für ihre Unterstützung während meiner gesamten Doktorarbeit.

Last but not least, möchte ich mich an dieser Stelle an meiner Freundin Britta Neufeldt von ganzem Herzen für ihre Geduld und ihre liebevolle Unterstützung, vor allem während der schweren Zeit des eigentlichen Verfassens der Doktorarbeit, bedanken.



# Kurzzusammenfassung

Es wurde der Wärmetransport an eindimensionalen Spinsystemen untersucht. Die Wärmeleitfähigkeit wurde als Funktion der Temperatur und unter dem Einfluss externer Magnetfelder an sechs unterschiedlichen Systemen der Familie der Vanadate, am Kuprat  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  und am Nickelat  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  gemessen.

Die untersuchten Vanadate waren die  $S = 1/2$ -Spinleiter-Systeme  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  und  $\text{MgV}_2\text{O}_5$ , das  $S = 1/2$ -Dimer-System  $\text{CsV}_2\text{O}_5$ , das System  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ , in dem ein Phasenübergang von einer Hochtemperatur-Phase mit  $1/4$ -gefüllten Spinleitern zu einer ladungsgeordneten Tieftemperatur-Phase mit Zig-Zag-Spinketten stattfindet, das  $S = 1/2$ -Spinketten-System  $\gamma$ - $\text{LiV}_2\text{O}_5$  und das System  $\beta$ - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ , in dem sich drei unterschiedliche Phasenübergänge (Ordnung der Natrium-Atome, Metall-Isolator-Übergang begleitet von einer Ladungsordnung der Vanadium-Atome und Übergang zur antiferromagnetischen Ordnung) ereignen. Für die Wärmeleitfähigkeitsmessungen an  $\text{CaV}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  und  $\text{CsV}_2\text{O}_5$  standen nur polykristalline Proben zur Verfügung. Für alle anderen Vanadate wurde  $\kappa$  an Einkristallen gemessen. Die Analyse der Messdaten, die hauptsächlich mit Hilfe des Debye-Modells für die phononische Wärmeleitfähigkeit durchgeführt wurde, ergab, dass bei allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Vanadate die Wärmeleitfähigkeit hauptsächlich phononischen Ursprungs ist. Speziell bei den einkristallinen Proben ist das Hauptargument für eine größtenteils phononische Wärmeleitfähigkeit in diesen Systemen die geringe qualitative Anisotropie, die  $\kappa$  entlang den unterschiedlichen Messrichtungen aufweist. Eine Magnetfeldabhängigkeit wurde nur bei der Wärmeleitfähigkeit entlang der magnetischen Richtung in  $\beta$ - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  im Temperaturbereich des Maximums beobachtet, deren Ursprung ungeklärt bleibt.

$\text{LiCu}_2\text{O}_2$  ist ein  $S = 1/2$ -Spinketten-System, in dem ein Phasenübergang zu einer helikal-magnetischen Ordnung stattfindet. Aufgrund der geringen qualitativen Anisotropie von  $\kappa$  bei den Messungen in der Ebene der Spinketten und senkrecht dazu wurde die Wärmeleitfähigkeit von  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  als hauptsächlich phononischen Ursprungs interpretiert. Es konnte keine Magnetfeldabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit beobachtet werden.

Bei  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  handelt es sich um ein Haldane-System ( $S = 1$ -Spinketten-System). Die Analyse, die mit Hilfe des Debye-Modells für die phononische Wärmeleitfähigkeit durchgeführt wurde, liefert aufgrund der ausgeprägten Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit bei den Messungen entlang der Spinketten und senkrecht dazu den Hinweis auf einen magnetischen Beitrag zu  $\kappa$  entlang der Spinketten von  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$ . Es wurde keine Magnetfeldabhängigkeit von  $\kappa$  beobachtet. Die berechnete Energie-Diffusionskonstante  $D_E(T)$  nähert sich dem theoretischen Hochtemperaturwert bei Raumtemperatur an. Die Hauptstreucentren für die Magnonen sind bei tiefen Temperaturen vermutlich magnetische Verunreinigungen in der gemessenen Probe.



# Abstract

Thermal transport in one-dimensional spin systems has been investigated. The thermal conductivity  $\kappa$  has been measured as a function of temperature and external magnetic fields in six different vanadate compounds, in the cuprate  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  and in the nickelate  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$ .

The investigated vanadates were the  $S = 1/2$  spin ladder systems  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  and  $\text{MgV}_2\text{O}_5$ , the  $S = 1/2$  dimer system  $\text{CsV}_2\text{O}_5$ , the compound  $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ , in which a phase transition occurs from a high-temperature phase with  $1/4$ -filled spin ladders to a charge-ordered low-temperature phase with zig-zag spin chains, the  $S = 1/2$  spin chain material  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$  and the system  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ , in which three different phase transitions occur (sodium atom ordering, metal-insulator transition accompanied by a charge ordering of the vanadium atoms and a transition to the antiferromagnetically ordered state). The samples of  $\text{CaV}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgV}_2\text{O}_5$  and  $\text{CsV}_2\text{O}_5$  on which the thermal conductivity measurements were made were polycrystals. For all others vanadates  $\kappa$  was measured on single crystals. The analysis of the  $\kappa$ -data performed mainly using the Debye-model of phonon thermal conductivity has shown that  $\kappa$  of all vanadates investigated within this work is mostly of phononic origin. The main evidence for such a phononic origin of  $\kappa$ , especially for the single crystals, was the small qualitative anisotropy of the thermal conductivity found by the measurements along different crystallographic directions of the samples. A magnetic field dependence was only observed in  $\kappa$  along the magnetic direction of  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  in the temperature range near the  $\kappa$ -maximum. The origin of this magnetic field dependence of  $\kappa$  remains unclear.

$\text{LiCu}_2\text{O}_2$  is a  $S = 1/2$  spin chain compound, in which a phase transition to helimagnetic order occurs. Due to the small qualitative anisotropy of the thermal conductivity, measured along and perpendicular to the plane of the spin chains,  $\kappa$  was interpreted as being mainly phononic. No magnetic field dependence of  $\kappa$  was observed.

An exception to the above compounds is  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$ , a Haldane-system ( $S = 1$  spin chain compound). The analysis of the thermal conductivity (within the Debye-model) leads to an identification of a definite spin-mediated thermal conductivity  $\kappa^s$  along the chain direction. The calculated spin-related energy diffusion constant  $D_E(T)$  shows a broad peak around 120 K. Close to room temperature,  $D_E(T)$  approaches the theoretically predicted high-temperature value, while scattering of spin excitations by magnetic impurities seems to be the major limiting factor of  $\kappa^s$  at low temperatures. No magnetic field dependence of  $\kappa$  was observed.



## **Offizielle Erklärung**

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. A. Freimuth betreut worden.

Köln, im Dezember 2006

Konstantinos Kordonis



## Liste der Teilveröffentlichungen

1. *Thermal properties of  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ ,*  
M. Markina, A. Vasiliev, J. Mueller, M. Lang, K. Kordonis, T. Lorenz, M. Isobe und Y. Ueda,  
J. Magn. Magn. Mat., **258**, 398 (2003)
2. *Sequence of phase transitions in a quasi-one-dimensional  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  compound with variable valence,*  
M. Markina, K. Klimov, A. Vasiliev, A. Freimuth, K. Kordonis, M. Kriener, T. Lorenz, T. Yamauchi und Y. Ueda,  
Sov. Phys. JETP Lett., **79**, 542 (2004)
3. *Magnetoresistance, specific heat and magnetocaloric effect of equiatomic rare-earth transition-metal magnesium compounds,*  
H. Hartmann, K. Berggold, S. Jodlauk, I. Klassen, K. Kordonis, T. Fickenscher, R. Pöttgen, A. Freimuth und T. Lorenz,  
J. Phys. – Condens. Matter, **17**, 7731 (2005)
4. *Spin Thermal Conductivity of the Haldane Chain Compound  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$ ,*  
K. Kordonis, A.V. Sologubenko, T. Lorenz, S.-W. Cheong und A. Freimuth,  
Phys. Rev. Lett., **97**, 115901 (2006)

Tagungsbeiträge auf den Frühjahrstagungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Arbeitskreis Festkörperphysik, 2002 bis 2005





## Lebenslauf

### Persönliche Daten:

Name, Vorname	Kordonis, Konstantinos
Geburtsdatum	22. Juli 1968
Geburtsort	Tsaritsani-Larissa, Griechenland
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

### Schulausbildung:

1975 - 1980	Griechische Grundschule in Elassona, Griechenland
1981 - 1983	Griechisches Gymnasium in Elassona, Griechenland
1984 - 1986	Griechisches Lyzeum (gymnasiale Oberstufe) in Elassona, Griechenland
	Abitur

### Studium:

Okt. 1988 - Okt. 1998	Physik-Studium an der Universität zu Köln
Dez. 1998 - März 2000	Diplomarbeit am Lehrstuhl für Angewandte Physik, Universität zu Köln; Thema: Wärmeleitfähigkeit und Righi-Leduc-Effekt an $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$
seit Juni 2001	Promotion am Lehrstuhl für Angewandte Physik, Universität zu Köln

### Studienbegleitende Tätigkeiten:

Dez. 1998 - März 2000	Studentische Hilfskraft am II. Physikalischen Institut, Universität zu Köln
Juni 2001 - April 2006	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am II. Physikalischen Institut, Universität zu Köln

